2 - 4

N° d'ordre : 431

N° d'enregistrement
au C.N.R.S. A. O. 9928

THÈSE

PRÉSENTÉE

A L'UNIVERSITÉ DE BORDEAUX I

POUR OBTENIR LE GRADE DE

DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Guy GOUMET

ETUDE DE L'ABSORPTION ET DE LA LUMINESCENCE DE COMPLEXES PAR TRANSFERT DE CHARGE ENTRE DES CARBURES AROMATIQUES ET DIVERS ACCEPTEURS D'ÉLECTRONS

Soutenue le 22 avril 1974, devant la Commission d'Examen :

MM. R. GAY, Professeur	*Président*
A. ROUSSET, Professeur, Membre correspondant de l'Institut . .	*Examinateurs*
Mlles L. TAUREL, Professeur à l'Université d'Orléans	
E. LAFFITTE, Professeur	
M. P.V. HUONG, Maître de Recherche au C. N. R. S.	

1974

THÈSE

PRÉSENTÉE

A L'UNIVERSITÉ DE BORDEAUX I

POUR OBTENIR LE GRADE DE

DOCTEUR ÈS-SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Guy ROUSSET

ETUDE DE L'ABSORPTION ET DE LA LUMINESCENCE
DE COMPLEXES PAR TRANSFERT DE CHARGE
ENTRE DES CARBURES AROMATIQUES ET DIVERS ACCEPTEURS D'ÉLECTRONS

Soutenue le 23 avril 1974, devant la Commission d'Examen :

MM. R. GAY, Professeur	*Président*
A. ROUSSET, Professeur, Maître assistant de l'Institut	*Examinateurs*
Mme L. TAUREL, Professeur à l'Université d'Alger	
R. LAFFITTE, Professeur	
M. FV. RÜONG, Maître de Recherche au C.N.R.S.	

1974

N° d'ordre : 431

THÈSE

PRÉSENTÉE

A L'UNIVERSITÉ DE BORDEAUX I

POUR OBTENIR LE GRADE DE

DOCTEUR ÈS-SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Guy GOUMET

ETUDE DE L'ABSORPTION ET DE LA LUMINESCENCE DE COMPLEXES PAR TRANSFERT DE CHARGE ENTRE DES CARBURES AROMATIQUES ET DIVERS ACCEPTEURS D'ÉLECTRONS

Soutenue le 22 avril 1974, devant la Commission d'Examen :

MM.	R. GAY, Professeur	*Président*
	A. ROUSSET, Professeur, Membre correspondant de l'Institut . .	*Examinateurs*
Mlles	L. TAUREL, Professeur à l'Université d'Orléans	
	E. LAFFITTE, Professeur.	
M.	P.V. HUONG, Maître de Recherche au C. N. R. S.	

1974

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

A la mémoire de mon père

A tous les miens

AVANT-PROPOS

Les recherches exposées dans ce mémoire ont été effectuées au Laboratoire d'Optique Moléculaire de l'Université de Bordeaux I.

Je désire avant tout exprimer ma profonde reconnaissance à Monsieur le Professeur A.ROUSSET, Membre correspondant de l'Institut, qui m'a accueilli dans son laboratoire de Bordeaux, a dirigé mes travaux et me fait aujourd'hui l'honneur de participer au Jury. C'est à Monsieur ROUSSET que revient le mérite d'avoir compris tout l'intérêt de cette catégorie particulière d'associations moléculaires que constituent les complexes par transfert de charge, dont la connaissance fait appel à des notions relativement récentes à l'époque où ces travaux ont été commencés.

Je remercie Mademoiselle L.TAUREL, Professeur à L'Université d'Orléans, d'avoir accepté de venir juger mon travail.

Je suis sincèrement reconnaissant à Mademoiselle E.LAFFITTE, Professeur, dont les conseils et le dévouement ont été pour moi un inestimable encouragement, et je la prie de bien vouloir trouver ici l'expression de ma respectueuse gratitude.

Je remercie Monsieur le Professeur R.GAY qui m'a fait l'honneur de présider mon jury de thèse.

Je suis particulièrement reconnaissant à Monsieur PHAM VAN HUONG, Maître de Recherche au C.N.R.S., pour l'intérêt qu'il a porté à l'interprétation de mes résultats et pour avoir accepté de faire partie du Jury.

Je tiens à remercier aussi Monsieur le Professeur R.LOCHET, qui m'a fait profiter de son expérience dans la réalisation des montages, et Monsieur P.KOTTIS, Maître de Conférence, qui, bien que récemment entré au Laboratoire, a bien voulu s'intéresser aux complexes par transfert de charge.

J'ai toujours beaucoup apprécié les conseils de Monsieur G.NOUCHI, Maître de Recherche au C.N.R.S., actuel Directeur du Laboratoire, et je suis heureux de pouvoir lui adresser mes sincères remerciements.

Je remercie enfin tous les membres du Laboratoire pour leur amicale collaboration, ainsi que Mesdames ROLAND et JOUX pour le soin qu'elles ont apporté à la présentation matérielle de ce document.

TABLE DES MATIERES

INTRODUCTION 1

PREMIERE PARTIE :

MISE AU POINT THEORIQUE - RAPPEL D'ETUDES ANTERIEURES ... 5

DEUXIEME PARTIE :

TECHNIQUES EXPERIMENTALES 29

TROISIEME PARTIE:

SPECTRES D'ABSORPTION DES COMPLEXES ENTRE LES CARBURES AROMATIQUES ET DES ACCEPTEURS D'ELECTRONS

Chapitre I : L'accepteur est le trinitrobenzène 39

I-1 TNB-anthracène 43
I-2 TNB-pyrène 51
I-3 TNB-1,2-benzanthracène 57
I-4 TNB-3,4-benzopyrène 61
I-5 TNB-naphtalène et TNB-phénanthrène 63

Résumé de l'absorption des complexes TNB-carbures 69

Chapitre II : L'accepteur est l'anhydride tétrachlorophtalique ... 73

II-1 TCPA-anthracène 75
II-2 TCPA-pyrène 83
II-3 TCPA-1,2-benzanthracène 85
II-4 TCPA-3,4-benzopyrène, naphtalène et phénanthrène 87

Résumé de l'absorption des complexes TCPA-carbures 91

Conclusion de la troisième partie 93

QUATRIEME PARTIE :

SPECTRES DE LUMINESCENCE DES COMPLEXES ENTRE LES CARBURES AROMATIQUES ET DES ACCEPTEURS D'ELECTRONS

Chapitre I : L'accepteur est le trinitrobenzène 97

I-1 TNB-anthracène 99
I-2 TNB-pyrène 109
I-3 TNB-1,2-benzanthracène 115
I-4 TNB-3,4-benzopyrène 121
I-5 TNB-naphtalène et TNB-phénanthrène 125

Résumé de la luminescence des complexes TNB-carbures 129

Chapitre II : L'accepteur est l'anhydride tétrachlorophtalique .. 133

II-1 TCPA-anthracène 135
II-2 TCPA-pyrène 139
II-3 TCPA-1,2-benzanthracène et TCPA-3,4-benzopyrène ... 145
II-4 TCPA-naphtalène et TCPA-phénanthrène 149

Résumé de la luminescence des complexes TCPA-carbures 155

Conclusion de la quatrième partie 157

CONCLUSION GENERALE 161

TABLEAU I

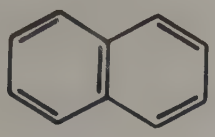
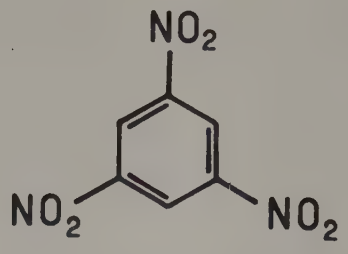
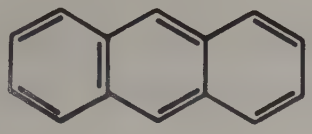
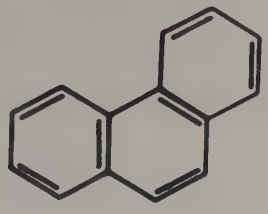
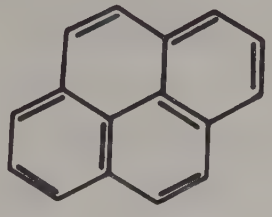
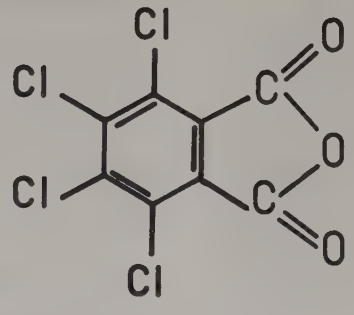
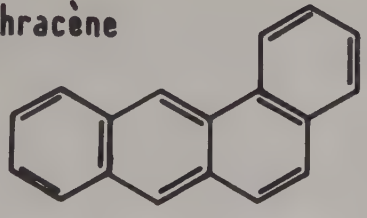
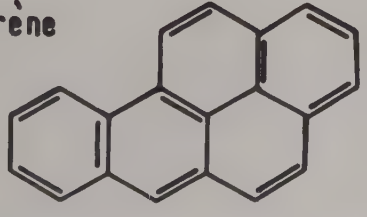
DONNEURS	ACCEPTEURS
Naphtalène 	 1,3,5 _Trinitrobenzène (T N B)
Anthracène 	
Phénanthrène 	
Pyrène 	 Anhydride Tétrachlorophtalique (T C P A)
1,2_Benzanthracène 	
3,4_Benzopyrène 	

TABLE DES ABREVIATIONS

CT	transfert de charge
DPE	éther propylique normal
MCH	méthylcyclohexane
MCP	méthylcyclopentane
MCP-MCH	méthylcyclopentane-méthylcyclohexane 1/1
3 MP	méthyl-3-pentane
TCNB	tétracyanobenzène
TCPA	anhydride tétrachlorophtalique
TNB	1,3,5 - trinitrobenzène

INTRODUCTION

Les complexes que nous étudions appartiennent à une famille d'associations moléculaires connue sous le nom de "complexes par transfert de charge".

Ils se forment entre une molécule qui a tendance à donner des électrons et une molécule qui est susceptible de les accepter. La liaison résulte du transfert partiel d'un ou plusieurs électrons d'une molécule du premier type (le donneur D) vers une molécule du second type (l'accepteur A). C'est la raison pour laquelle ces associations sont encore appelées "complexes donneur-accepteur d'électrons". Le premier exemple d'étude spectroscopique d'une telle association est dû à BENESI et HILDEBRAND |1| qui découvrirent, en 1949, en étudiant le spectre d'absorption de l'iode dissous dans le benzène, une bande ultraviolette n'appartenant ni à l'iode ni au benzène.

Depuis cette date, les recherches dans ce domaine se sont multipliées, en particulier à la suite de la mise en évidence par REID |2| en

1952 d'une émission caractéristique de complexes formés entre le 1,3,5-trinitrobenzène et certains hydrocarbures aromatiques. La même année, la publication par MULLIKEN |3| d'une théorie de mécanique quantique permettant d'interpréter la plupart des données expérimentales concernant l'absorption des complexes a été le point de départ de nouvelles études. Les auteurs se sont surtout attachés à montrer que l'apparition d'une bande d'absorption nouvelle peut s'interpréter, comme l'a proposé MULLIKEN, par le "transfert" c'est-à-dire l'excitation d'un électron de l'un des constituants (donneur) vers son partenaire (accepteur). Cette conception a été vérifiée de façon très satisfaisante par de nombreux résultats expérimentaux |4|. Cependant, certains résultats se sont révélés en contradiction avec les prévisions déduites de la théorie de MULLIKEN. Ceci paraît dû au fait que l'on a trop souvent surestimé l'importance de la part du transfert de charge dans la stabilité de la liaison intermoléculaire. En effet, jusqu'en 1967, la plupart des auteurs acceptaient l'idée que le transfert de charge était le principal facteur responsable de la liaison dans ces associations moléculaires. DEWAR et THOMSON |5| furent les premiers à remarquer qu'il n'y avait aucune raison de considérer ces complexes comme ayant, à l'état fondamental, une nature distincte des autres associations. A la même époque, M.J.MANTIONE |6| a montré que la théorie des interactions moléculaires permet de prévoir qu'aucune distinction de nature fondamentale n'existe entre les complexes avec ou sans transfert de charge en ce qui concerne leur énergie d'interaction, donc leur stabilité.

La nature des forces de liaison du complexe dans l'état fondamental et leur importance relative restent donc à préciser. De ces facteurs dépendent la structure du complexe dans l'état fondamental et les propriétés qui s'y rattachent. En solution, ces propriétés dépendent du solvant et de la température.

En ce qui concerne l'émission, le phénomène est loin d'être clairement expliqué. On connaît mal, en particulier, la nature des états excités émetteurs et les mécanismes de désactivation du complexe à partir de ces états excités ne sont pas totalement élucidés et font encore l'objet de controverses. Les expériences publiées jusqu'ici sont trop peu nombreuses pour

qu'on puisse en tirer des conclusions définitives. L'influence du solvant, par exemple, semble avoir été assez peu étudiée.

Nous avons entrepris l'étude d'une catégorie particulière de complexes par transfert de charge, les complexes de type π-π : un électron d'une orbitale π liante du donneur est, dans la structure ionique, transféré sur une orbitale π antiliante de l'accepteur. Nous avons choisi (Tableau I) comme accepteurs le 1,3,5-trinitrobenzène (TNB) et l'anhydride tétrachlorophtalique (TCPA) et comme donneurs une série de carbures aromatiques polycycliques (naphtalène, anthracène, phénanthrène, pyrène, 1,2-benzanthracène et 3,4-benzopyrène). Ces carbures sont relativement solubles dans les solvants utilisés et forment des complexes stables, isolables à l'état cristallisé. D'autres auteurs ont étudié l'absorption et l'émission de certains de ces composés, soit à la température ordinaire, soit à la température de l'azote liquide ou même de l'hélium liquide, mais jamais l'évolution des spectres avec la température. Nous avons donc étudié systématiquement le comportement des solutions de complexes soumises à des modifications thermiques contrôlées, dans une série de solvants de nature chimique différente (éther, alcools, hydrocarbures cycliques saturés) en nous attachant plus particulièrement aux spectres d'absorption visible et ultraviolette et aux spectres de luminescence.

Une première partie résume les principales théories qui ont été émises pour expliquer l'apparition d'une bande nouvelle dans le spectre d'absorption d'un complexe. Elle rassemble également les propriétés des complexes qui interviennent dans l'absorption ultraviolette et dans l'émission.

Nous décrivons dans la deuxième partie les montages et les modes opératoires utilisés.

Dans la troisième partie nous donnons les résultats de nos mesures d'absorption et dans la quatrième les résultats de nos mesures de luminescence.

BIBLIOGRAPHIE

La bibliographie est reportée à la fin de la première partie.

PREMIERE PARTIE

MISE AU POINT THEORIQUE - RAPPEL D'ETUDES ANTERIEURES

La notion de complexe par transfert de charge est relativement récente. C'est en effet en 1950 que MULLIKEN |3| a développé une théorie rendant compte de la formation et de la stabilité de ces complexes dont certains ont pourtant été signalés il y a fort longtemps |7|.

On a classé des substances chimiques en "acides" et "bases" selon leur tendance à donner ou à accepter un proton dans les interactions moléculaires ou dans les réactions chimiques. Cette notion d'acide et de base de BRONSTED a bien évolué depuis que LEWIS a groupé sous le nom d'acides tous les acides protoniques et les substances non protoniques susceptibles de participer à des réactions d'équilibre avec les bases. Plus récemment, l'analogie entre les réactions d'oxydoréduction et d'acide-base a conduit les chimistes à adopter la classification des réactifs proposés par INGOLD en 1953 :

- réactifs "nucléophiles" ou "bases" groupant toutes les bases et les réducteurs;
- réactifs "électrophiles" ou "acides" groupant tous les acides et les oxydants.

Les substances du premier groupe ont tendance à donner des électrons; celles du second groupe ont tendance à accepter des électrons. D'où le nom de "donneurs d'électrons" et "accepteurs d'électrons" qui leur est parfois respectivement attribué.

L'orbitale de l'électron du donneur, ainsi que celle du receveur vers laquelle il est transféré, peut être de nature π , n ou σ . Une même molécule peut être parfois soit donneur soit accepteur et former des "auto-complexes".

Les donneurs π sont des substances dont la molécule possède des électrons π : hydrocarbures non saturés, hydrocarbures aromatiques et leurs dérivés substitués par des groupements donneurs...

Les accepteurs π sont des substances dont la molécule possède des électrons π et une grande affinité électronique : carbures aromatiques avec substituants électrophiles, nitrobenzène, halogénoquinone, tétracyanoéthylène...

Si on ajoute un accepteur A à une solution d'un hydrocarbure aromatique donneur D, il se forme un complexe dont la composition stoechiométrique est généralement de type 1/1. La valeur de l'énergie mise en jeu par cette interaction est relativement faible (de l'ordre de quelques kilocalories), ce qui permet de penser que de telles liaisons jouent un rôle important dans les phénomènes biologiques [8] .

L'aspect théorique et l'étude expérimentale de cette interaction ont été exposés dans de nombreuses publications et dans plusieurs ouvrages [4, 9, 10, 11, 12] . Cependant, les raisons de la formation d'un complexe sont encore matière à controverse. Parmi les nombreux mécanismes envisagés,

la plupart n'ont plus maintenant qu'un intérêt historique |13|. C'est à MULLIKEN |3| que l'on doit la première interprétation satisfaisante.

Nous donnons ici les grandes lignes de la théorie de MULLIKEN et les conceptions plus récentes de DEWAR |14| et de BOEYENS |15| . Nous abordons également l'aspect thermodynamique du phénomène.

Dorénavant nous désignerons le transfert de charge par C T (initiales du terme anglais "charge tranfer ").

THEORIE DE MULLIKEN

La première théorie générale de mécanique quantique sur la liaison par transfert de charge est due à MULLIKEN. Dans cette théorie, la fonction d'onde d'un complexe formé à partir d'un donneur d'électron D et d'un accepteur A résulte de la superposition de deux structures :

- une structure $\Psi_o(DA)$ dite "sans liaison" et une structure $\Psi_1(D^+A^-)$ que les Anglo-Saxons appellent "dative" et d'autres "semi-ionique". La méthode est dite "méthode des structures résonantes" .

L'état fondamental d'un tel complexe est défini par la fonction d'onde :

$$\Psi_N = a \ \Psi_o(DA) + b \ \Psi_1(D^+A^-) \qquad (1)$$

La fonction d'onde Ψ_o contient des informations sur toutes les interactions moléculaires "classiques" (électrostatique, de polarisation et de dispersion) entre donneur et accepteur. La fonction d'onde Ψ_1 caractérise la structure "semi-ionique" obtenue par transfert d'un électron de D à A. Les coefficients a et b mesurent les poids respectifs de ces deux configurations dans la structure réelle du complexe dans son état fondamental. En particulier, l'importance du "transfert de charge" est mesurée par le coefficient b. Ce modèle introduit donc une interaction de "résonance" entre deux structures limites, qui s'ajoute aux interactions de VAN DER WAALS et

produit une stabilisation supplémentaire du complexe. Dans le cas d'un complexe "faible", on a toujours b << a . On peut donc prévoir que les forces de VAN DER WAALS, impliquées dans la fonction d'onde Ψ_o fournissent la contribution la plus importante. Il semble maintenant, contrairement à ce qu'on a cru longtemps, que l'on doive rattacher à ces forces la structure du complexe dans l'état fondamental et les propriétés liées à cette structure : géométrie, constante et enthalpie de formation, moment dipolaire, spectre infrarouge, propriétés magnétiques.

L'apparition, dans le spectre ultraviolet d'un complexe, d'une ou plusieurs bandes d'absorption (dont la fréquence sera désignée par ν_{CT}) n'appartenant ni au donneur, ni à l'accepteur, est interprétée par le passage du complexe dans un état excité que MULLIKEN représente par la fonction d'onde :

$$\Psi_E = c \ \Psi_o(DA) + d \ \Psi_1(D^+A^-) \qquad (2)$$

avec cette fois d >> c. Dans ce nouvel état, la structure semi-ionique est prépondérante et la résonance avec la structure sans liaison introduit une déstabilisation.

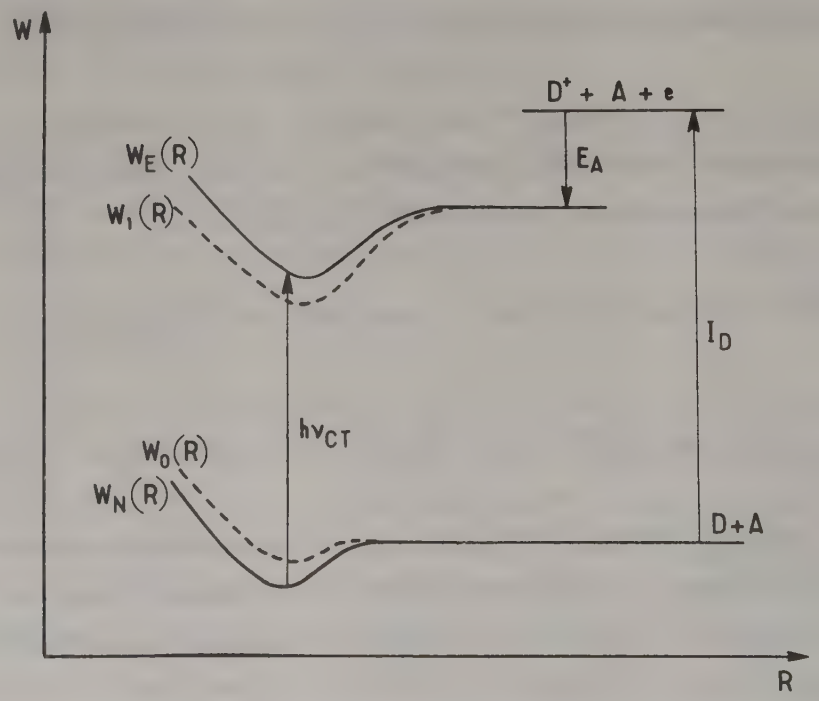


Fig.I-1

Variations, en fonction de la distance entre les molécules de donneur et d'accepteur, des énergies W :

- des structures DA et D^+A^- (courbes $W_o(R)$ et $W_1(R)$ en pointillés)
- du complexe dans l'état fondamental et dans l'état excité (courbes $W_N(R)$ et $W_E(R)$).

La figure I-1 montre les courbes $W_o(R)$ et $W_1(R)$ représentant respectivement les énergies des structures DA et D^+A^-, ainsi que les courbes $W_N(R)$ et $W_E(R)$ représentant les énergies du complexe dans l'état fondamental et dans l'état excité. On déduit de ce diagramme que la fréquence ν_{CT} d'un photon nécessaire pour transférer un électron d'un donneur D de potentiel d'ionisation I_D sur un accepteur A d'affinité électronique E_A pour porter un complexe DA à l'état excité est donnée par une relation de la forme :

$$h\nu_{CT} = I_D - E_A - \Delta \qquad (3)$$

où Δ est la différence entre les énergies de liaison des composants à l'état fondamental et à l'état excité.

Dans la théorie de MULLIKEN, les énergies W_N et W_E de l'état fondamental et de l'état excité du complexe s'écrivent :

$$W_N = W_o - \frac{(H_{o1} - SW_o)^2}{W_1 - W_o} \qquad (4)$$

$$W_E = W_1 + \frac{(H_{o1} - SW_1)^2}{W_1 - W_o} \qquad (5)$$

avec :

$W_o = \langle \Psi_o |H| \Psi_o \rangle$: énergie de la structure DA

$W_1 = \langle \Psi_1 |H| \Psi_1 \rangle$: énergie de la structure D^+A^-

$H_{o1} = \langle \Psi_o |H| \Psi_1 \rangle$: énergie d'interaction de ces structures

$S = \langle \Psi_o | \Psi_1 \rangle$: intégrale de recouvrement de ces deux structures

H étant l'hamiltonien de la totalité des noyaux et électrons formant le complexe.

La bande de transfert de charge de fréquence ν_{CT} qui apparait dans le spectre d'absorption correspond donc à une transition d'énergie :

$$h\nu_{CT} = W_E - W_N = W_1 - W_o + \frac{(H_{o1}-SW_1)^2 + (H_{o1}-SW_o)^2}{W_1 - W_o} \qquad (6)$$

Dans le cas où l'interaction donneur-accepteur est faible, MULLIKEN a montré que cette énergie se met sous la forme :

$$h\nu_{CT} = I_D - C_1 + \frac{(H_{o1} - SW_1)^2 + (H_{o1} - SW_o)^2}{I_D - C_1} \qquad (7)$$

avec $C_1 = E_A + W_o - V_{es}$ (8)

V_{es} étant l'énergie électrostatique.

De plus, on trouve dans ce cas :

$$\frac{b^2}{a^2+b^2} \simeq \frac{b^2}{a^2} = \frac{-\Delta H}{h\nu_{CT}} \qquad (9)$$

où ΔH est l'enthalpie de formation du complexe à partir de ses composants.

Le moment de la transition CT est donné par :

$$\vec{\mu}_{EN} = - e \int \Psi_N \sum_i \vec{r}_i \Psi_E \, d\tau$$

$\vec{r}_i$ étant le vecteur coordonnée du i^e électron mesuré à partir d'une origine convenable. Cette relation se met sous la forme :

$$\vec{\mu}_{EN} = ac \ \vec{\mu}_{oo} + bd \ \vec{\mu}_{11} + (ad + bc)\vec{\mu}_{o1} \qquad (10)$$

avec :

$\vec{\mu}_{11} = -e \int \Psi_1 \sum_i \vec{r}_i \Psi_1 \, d\tau$ moment dipolaire de la structure D^+A^-

$\vec{\mu}_{oo} = -e \int \Psi_o \sum_i \vec{r}_i \Psi_o d\tau$ moment dipolaire de la structure DA

$\vec{\mu}_{o1} = -e \int \Psi_o \sum_i \vec{r}_i \Psi_1 d\tau$ moment de transition entre la structure DA et la structure $D^+ A^-$.

En tenant compte de l'orthogonalité des fonctions d'onde Ψ_N et Ψ_E et du fait que Ψ_o et Ψ_1 sont normées, on introduit l'intégrale de recouvrement S et la relation (10) devient :

$$\vec{\mu}_{EN} = bd\ (\vec{\mu}_{11} - \vec{\mu}_{oo}) + (ad + bc)\ (\vec{\mu}_{o1} - S\vec{\mu}_{oo}) \qquad (11)$$

Pour un complexe entre deux molécules non polaires, $\mu_{oo} \simeq 0$ et la relation (11) se réduit à :

$$\vec{\mu}_{EN} \simeq bd\ \vec{\mu}_{11} + (ad + bc)\ \vec{\mu}_{o1} \qquad (12)$$

Le moment dipolaire $\vec{\mu}_{11}$ de la structure D^+A^- est dirigé suivant "l'axe du complexe"(†) . On montre par ailleurs que μ_{o1} est équivalent au dipôle produit par le transfert d'une charge eS de D à environ mi-distance entre D et A, de sorte que $\vec{\mu}_{o1} \simeq \frac{S\vec{\mu}_{11}}{2}$ et la relation (12) devient :

$$\vec{\mu}_{EN} \simeq \left| bd + \frac{S}{2}(ad + bc) \right| \vec{\mu}_{11} \qquad (13)$$

soit, avec une bonne approximation car S est en général faible :

$$\vec{\mu}_{EN} \simeq bd\ \vec{\mu}_{11} \qquad (14)$$

AUTRES CONCEPTIONS

Une conception un peu différente du transfert de charge a été proposée par DEWAR et LEPLEY [14]. Il est possible dans certains cas de décrire de façon approchée la fonction d'onde de la structure semi-ionique avec la fonction d'onde de l'orbitale moléculaire vide de plus basse énergie de l'accepteur et la fonction d'onde de l'orbitale moléculaire occupée la plus haute du donneur, puisque la configuration CT excitée résulte du passage d'un électron de la seconde orbitale sur la première.

(†) L'axe d'un complexe π-π est une perpendiculaire aux plans des molécules de donneur et d'accepteur supposées parallèles.

Dans le cas où les donneurs sont des hydrocarbures aromatiques, on peut représenter leurs énergies par la formule de HÜCKEL :

$$\varepsilon_i = \alpha + \beta x_i$$

α est l'intégrale de COULOMB $(\int \Psi_i \, H \, \Psi_i \, d\tau)$

β l'intégrale de résonance $(\int \Psi_i \, H \, \Psi_j \, d\tau)$ et les x_i sont les racines des déterminants séculaires.
L'énergie de la transition CT est alors donnée par :

$$h\upsilon_{CT} = B_j - (\alpha + \beta x_i)$$

si B_j désigne l'énergie de l'orbitale vide la plus basse de l'accepteur.

Si ces conceptions ont été confirmées par un certain nombre d'exemples, on s'est vite aperçu qu'elles ne constituaient que des approximations. Déjà en 1959, MURRELL |16| soulignait l'importance qu'il fallait accorder aux configurations de transfert de charge excitées d'énergie supérieure et publiait des idées fondamentales sur le développement de la fonction d'onde d'après la théorie des perturbations.

Plus tard, IWATA et coll. |17|, puis KURODA et coll |18| ont été amenés à élargir le modèle initial de MULLIKEN en écrivant la fonction d'onde de l'état fondamental du complexe sous la forme :

$$\Psi_N = a_o \, \Psi_o \, (DA) + \sum_{ij} b_{ij} \, \Psi_{ij} \, (D^+A^-) + \sum_{h\ell} C_{k\ell} \Psi_{k\ell} (D^-A^+)$$

Le second terme implique plusieurs transitions électroniques des orbitales du donneur vers les orbitales de l'accepteur et le troisième terme des transitions en sens inverse. Ψ_o , Ψ_{ij} et $\Psi_{k\ell}$ sont les déterminants de HEISENBERG-SLATER, formés à partir de chacune des orbitales du donneur et de l'accepteur. IWATA a même ajouté dans l'expression de Ψ_N des configurations électroniques excitées encore plus "hautes" du donneur et de l'accepteur.

L'hypothèse de structure résonante de MULLIKEN n'est pas la seule qui ait été avancée pour décrire l'interaction donneur-accepteur d'électron. Ainsi, on a proposé comme fonction d'onde du complexe moléculaire une combinaison linéaire des fonctions propres du donneur et de l'accepteur :

$$\Psi_{complexe} = a' \Psi_{donneur} + b' \Psi_{accepteur}$$

Chacune de ces fonctions propres est à considérer de nouveau comme une combinaison linéaire des orbitales moléculaires de l'état fondamental du donneur et de l'accepteur, données sous forme de déterminants de HEISENBERG-SLATER. Cette méthode est désignée, dans la littérature anglo-saxonne, sous le nom de "whole-complex-MO-method" . Les intégrales qui interviennent peuvent être calculées semi-empiriquement à l'aide de la méthode de HOFFMANN [19]. Ceci permet de proposer les énergies de plusieurs modèles de configurations et de prévoir théoriquement la configuration la plus stable.

Il faut enfin signaler le travail de BOEYENS [15] qui a appliqué aux complexes donneur-accepteur d'électron le modèle d'électrons libres correspondant à une hypothèse de SHULER [20]. les électrons se déplacent dans un puits de potentiel à parois infinies dont la largeur est déterminée par la distance entre la molécule de donneur et la molécule d'accepteur, soit environ 3-3,5 Å. Dans le puits se trouve une barrière de potentiel dont la hauteur dépend essentiellement des valeurs du potentiel d'ionisation du donneur et de l'affinité électronique de l'accepteur. On obtient les valeurs des niveaux d'énergie en fonction de ces paramètres. Cette méthode a permis certains calculs théoriques en bon accord avec les données expérimentales.

Dans le cadre de la théorie de MULLIKEN, les notions de potentiel d'ionisation du donneur et d'affinité électronique de l'accepteur jouent un rôle prépondérant. En effet, BRIEGLEB [21] et MULLIKEN [12] ont montré que la relation (7) (page 10) entre l'énergie de la bande CT et le potentiel d'ionisation du donneur se met sous la forme :

$$h\nu_{CT} = I_D - C_1 + \frac{C_2}{I_D - C_1} \qquad (15)$$

C_1 et C_2 étant des constantes pour des complexes faibles formés avec un accepteur commun et de configuration géométrique voisine. Or les potentiels d'ionisation des hydrocarbures aromatiques couvrent un domaine relativement étroit (7 eV < I_D < 9,2 eV). C'est ce qui explique que la relation empirique du type :

$$h\nu_{CT} = p\ I_D - q \qquad (16)$$

observée par Mc CONNELL et coll. |22| soit une bonne approximation de la relation théorique (15). Cette relation a été vérifiée pour de nombreux groupes de complexes formés par des séries de donneurs avec un accepteur commun dans un solvant donné. FOSTER |23|, par exemple, a mesuré ν_{CT} pour des solutions dans le tétrachlorure de carbone de trois séries de complexes de sept donneurs dont les valeurs expérimentales de I_D sont connues avec trois accepteurs différents. Avec le trinitrobenzène, il a obtenu :

$$h\nu_{CT} = 0{,}88\ I_D - 3{,}76 \quad \text{(en eV)}$$

En appliquant cette relation empirique aux complexes formés par d'autres donneurs, il a obtenu des valeurs de I_D en très bon accord avec celles de BRIEGLEB |4|.

Les spectres d'absorption des complexes π-π diffèrent tous de ceux de leurs composants par le fait qu'une nouvelle bande apparaît à des fréquences plus faibles. L'expérience montre que cette bande est caractéristique, non des molécules de donneur et d'accepteur en présence, mais du complexe moléculaire qu'elles forment; nous admettons, avec MULLIKEN, qu'elle correspond à une transition de l'état fondamental d'un tel complexe à un état excité essentiellement caractérisé par le transfert partiel d'un électron du donneur à l'accepteur. Mais, avant que ne s'effectue cette transition, le complexe jouit dans son état fondamental d'une certaine stabilité qu'il n'y a aucune raison d'attribuer au transfert de charge. Nous pensons au contraire, comme certains auteurs, que la liaison est assurée principalement par des forces classiques (de VAN DER WAALS, de LONDON ou électrostatiques s'il y en a), le transfert de charge n'étant responsable de la stabilité du complexe que dans une très faible mesure.

Remarque

On décèle souvent, dans les spectres d'absorption de certains complexes à l'état cristallisé, plusieurs bandes CT. Celles-ci s'interprètent facilement si l'on admet l'hypothèse de plusieurs transitions possibles du donneur vers les orbitales de l'accepteur ou de transitions en sens inverse. Ces bandes multiples doivent en principe exister aussi dans les spectres d'absorption des complexes en solution, mais elles ne sont pas décelables si leur domaine de fréquence est le même que celui des bandes d'absorption propre du donneur.

POINT DE VUE THERMODYNAMIQUE

D'un point de vue thermodynamique, les complexes que nous étudions se forment en solution selon une réaction réversible que l'on schématise ainsi :

$$D + A \rightleftarrows DA$$

D, A et DA représentent respectivement le donneur (hydrocarbure aromatique), l'accepteur (TNB ou TCPA) et le complexe. Cet équilibre obéit à la loi d'action de masse.

Appelons $|D|_o$ et $|A|_o$ les concentrations initiales du donneur et de l'accepteur, $|DA|$ la concentration du complexe lorsque l'équilibre est établi. S'il n'existe dans la solution que des complexes de type 1/1, la constante K de la loi d'action de masse s'écrit :

$$K = \frac{|DA|}{(|D|_o - |DA|)(|A|_o - |DA|)}$$

La variation de K avec la température absolue T est donnée par la loi de VAN'T HOFF :

$$\frac{d}{dT}(\text{Log } K) = \frac{\Delta H}{RT^2}$$

dans laquelle ΔH est l'enthalpie de formation du complexe et R la constante des gaz parfaits. Si l'on suppose ΔH indépendant de la température, cette loi montre que Log K est une fonction linéaire de $\frac{1}{T}$.

Si l'on admet que le complexe suit la loi de BEER-LAMBERT, on peut écrire, pour une longueur d'onde où l'absorption des composants est nulle :

$$d = \varepsilon . |DA| . \ell$$

d étant la densité optique d'une solution de concentration en complexe $|DA|$ (exprimée en mole-litre^{-1}) placée dans une cellule de longueur ℓ cm. En se plaçant à la longueur d'onde du maximum de la bande d'absorption CT, on définit ainsi un coefficient d'extinction molaire ε_m pour le complexe.

La détermination de K et ε_m se fait souvent par la méthode de BENESI et HILDEBRAND |1| que nous résumerons brièvement.

Supposons que le donneur soit toujours en grand excès par rapport à l'accepteur ($|D|_o > 100|A|_o$). On peut alors négliger la concentration $|DA|$ du complexe à l'équilibre devant $|D|_o$. L'expression de K devient :

$$K = \frac{|DA|}{|D|_o \, (|A|_o - |DA|)}$$

d'où l'on tire :

$$|DA| = \frac{K \, |D|_o \, |A|_o}{1 + K \, |D|_o}$$

ce qui, reporté dans l'expression de la loi de BEER, donne :

$$d = \varepsilon_m \, |DA| \, . \, \ell = \frac{K \, \varepsilon_m \, |D|_o \, |A|_o \, \ell}{1 + K \, |D|_o}$$

Cette expression peut se mettre sous la forme :

$$\frac{\ell \, |A|_o}{d} = \frac{1}{K\varepsilon_m} \, \frac{1}{|D|_o} + \frac{1}{\varepsilon_m}$$

La courbe $\frac{\ell\,|A|_o}{d}$ en fonction de $\frac{1}{|D|_o}$ est une droite de pente $\frac{1}{K\varepsilon_m}$ et d'ordonnée à l'origine $\frac{1}{\varepsilon_m}$.

La mesure des densités optiques du maximum de la bande d'absorption CT pour différentes concentrations initiales $|D|_o$ du donneur permet donc théoriquement la détermination graphique, à une température donnée, de la constante K et du coefficient d'extinction ε_m.

Une des objections les plus importantes que l'on peut faire à la méthode de BENESI-HILDEBRAND est le fait qu'elle ne tient aucun compte du solvant. Or, les fortes variations de K avec le solvant laissent prévoir que celui-ci joue un rôle important dans la formation des complexes en solution. En effet, il y a souvent compétition entre la molécule de solvant (S) et soit le donneur, soit l'accepteur (soit même les deux). Si l'on admet par exemple que le solvant manifeste des propriétés de donneur en concurrence avec les molécules de soluté D et que seules les molécules de donneur et d'accepteur libres s'associent pour former le complexe, on montre que :

$$K_{correct} = K_{observé}\ (1 + K_{AS}\,|S|)$$

où K_{AS} est la constante d'association du complexe AS et $|S|$ la concentration du solvant. On voit donc que, même dans le cas où K_{AS} est faible, l'effet peut être significatif puisque la concentration du solvant est toujours grande. C'est pourquoi il faut inclure dans les interactions concurrentes avec le solvant non seulement les échanges du type donneur-accepteur d'électrons mais aussi d'autres mécanismes comme par exemple la liaison hydrogène.

CARTER, MURRELL et ROSCH [24] supposent au contraire que le donneur libre, l'accepteur libre et le complexe apparaissent en solution chacun avec une couche périphérique bien définie de molécules de solvant :

$$A\,S_n + D\,S_m \rightleftarrows A\,D\,S_p + q\,S$$

n m et p étant le nombre de molécules de solvant associées respectivement à une molécule d'accepteur, de donneur et de complexe, q le nombre de molécules de solvant libre.

P.V.HUONG et coll. |25| montrent clairement que l'influence du solvant est d'autant plus grande que le complexe est plus faible. Ces auteurs supposent qu'aucun solvant n'est inerte et proposent une méthode d'évaluation des constantes d'équilibre des complexes par liaison hydrogène en mélange ternaire : si l'on met un accepteur A en présence d'un donneur D et d'un solvant S, on peut admettre qu'il se forme des complexes AD et AS obéissant à l'équilibre :

$$A\,S + D \rightleftarrows A\,D + S$$

La conclusion générale que l'on peut tirer de cet ensemble de critiques est que la méthode de BENESI-HILDEBRAND surestime les valeurs de ε_m et sous-estime celles des constantes d'équilibre.

Pour déterminer la valeur du produit $K\varepsilon_m$, nous avons préféré opérer de la façon suivante. Nous utilisons des concentrations égales C de donneur et d'accepteur qui sont toujours très inférieures à la concentration du solvant. C'est pourquoi, même si l'on fait l'hypothèse que toutes les molécules de soluté sont solvatées, la concentration du solvant libre ne varie pratiquement pas. En la considérant comme constante, on peut alors écrire la loi d'action de masse sous la forme :

$$K = \frac{|DA|}{|D|\,|A|}$$

Appelons α le taux d'association à l'équilibre, c'est-à-dire la proportion de donneur (ou d'accepteur) ayant réagi. La relation ci-dessous s'écrit :

$$K = \frac{C\alpha}{|C(1-\alpha)|\;|C(1-\alpha)|} = \frac{\alpha}{C(1-\alpha)^2}$$

A la température ordinaire, les constantes d'association des complexes étudiés sont faibles ($K < 10$ litre mole^{-1}). Pour des concentrations initiales des composants de l'ordre de 10^{-3} mole-litre^{-1}, le taux d'association α est inférieur à 10^{-2}.

On peut donc le négliger devant l'unité dans l'expression de K et écrire avec une bonne approximation :

$$K = \frac{\alpha}{C}$$

soit $\alpha = KC$

ce qui, reporté dans l'expression de la loi de BEER, donne :

$$d = K\varepsilon_m \; C^2 \; \ell \qquad \text{ou} \quad \frac{d}{\ell} = (K\varepsilon_m) \; C^2$$

La courbe représentant $\frac{d}{\ell}$ en fonction de C^2 est une droite passant par l'origine, de pente $K\varepsilon_m$. Les mesures effectuées à la température ordinaire, donc pour de faibles valeurs de K et de α, vérifient cette hypothèse. Il est nécessaire, pour obtenir une densité optique mesurable avec une certaine précision, d'utiliser des cuves assez longues et des concentrations assez élevées. Dans certains solvants, la solubilité des constituants du complexe est trop faible et la concentration atteinte ne permet pas de former le complexe en quantité suffisante pour pouvoir mesurer son absorption.

Nous avons également utilisé une méthode approchée pour déterminer ΔH au voisinage de la température ordinaire. Pour une concentration initiale C du donneur et de l'accepteur, tant que α reste négligeable devant l'unité, la relation déjà vue :

$$d = K\varepsilon_m \; C^2 \; \ell$$

montre que K est proportionnel à la densité optique à condition de supposer ε_m indépendant de la température. En réalité on doit s'attendre à une variation de ε_m avec la température, car le complexe possède déjà dans l'état fondamental un moment dipolaire plus grand que celui de l'accepteur libre ou du donneur libre.

Pour déterminer ε_m, on se heurte aux difficultés suivantes :

- l'équilibre de formation du complexe n'est jamais totalement déplacé.
- on ne peut pas calculer le taux d'association α à partir des bandes d'absorption propre du donneur qui sont inchangées dans ces complexes faibles.

Nous avons choisi de négliger les variations de ε_m avec la température et donc de le supposer constant entre 293 et 180°K. Par suite Log d ne diffère de Log K que par une constante et la courbe Log d en fonction de $\frac{1}{T}$ a pour pente $-\frac{\Delta H}{R}$:

$$\text{Log } d = -\frac{\Delta H}{R} \cdot \frac{1}{T} + \text{constante}$$

Nous avons donc là une méthode approchée de détermination de ΔH applicable au voisinage de la température ordinaire, puisque α est très faible dans ces conditions.

On voit donc en définitive que la concentration d'un complexe en solution dépend :

- des concentrations des composants
- de la valeur de la constante K de la loi d'action de masse, elle-même liée à la température et à la nature du solvant.

LUMINESCENCE

Les courbes d'énergie potentielle analogues à celles que l'on utilise pour les états électroniques des molécules diatomiques permettent de mieux comprendre les spectres dits "de transfert de charge".

La plupart des complexes π-π sont caractérisés par des interactions faibles ou modérées, ce qui se traduit par un écart d'énergie W_E-W_N toujours faible entre l'état excité et l'état fondamental. Sur la figure I-2, on n'a envisagé pour simplifier qu'une seule structure ionique résonante. En réalité l'énergie dépend aussi d'un grand nombre de coordonnées nucléaires Q et les courbes ne sont en fait que des sections droites de surfaces d'énergie. Désignons par Q_N l'ensemble des coordonnées autres que R dans l'état fondamental stable du complexe; l'énergie est $W_N(R,Q_N)$. Lorsqu'on porte le complexe dans l'état excité par absorption d'une radiation de fréquence ν_{CT} convenable, les coordonnées Q et R conservent pratiquement, d'après le principe de FRANCK-CONDON, les mêmes valeurs, qui alors ne correspondent plus forcément à un état d'équilibre (courbe $W_E(R,Q_N)$.

L'état d'équilibre sera atteint lorsque Q et R auront pris des valeurs qui minimiseront l'énergie potentielle de l'état excité (courbe $W_E(R,Q_V)$. Le retour vers l'état fondamental s'effectuera donc à partir de la courbe en trait plein $W_E(R,Q_V)$, par des transitions radiatives vers la courbe en pointillés $W_N(R,Q_V)$ qui, pour les mêmes raisons (principe de FRANCK-CONDON), se trouve nécessairement au-dessus de $W_N(R,Q_N)$. Si l'on observe une fluorescence, son maximum peut donc se trouver à des longueurs d'onde beaucoup plus grandes que celles de l'absorption.

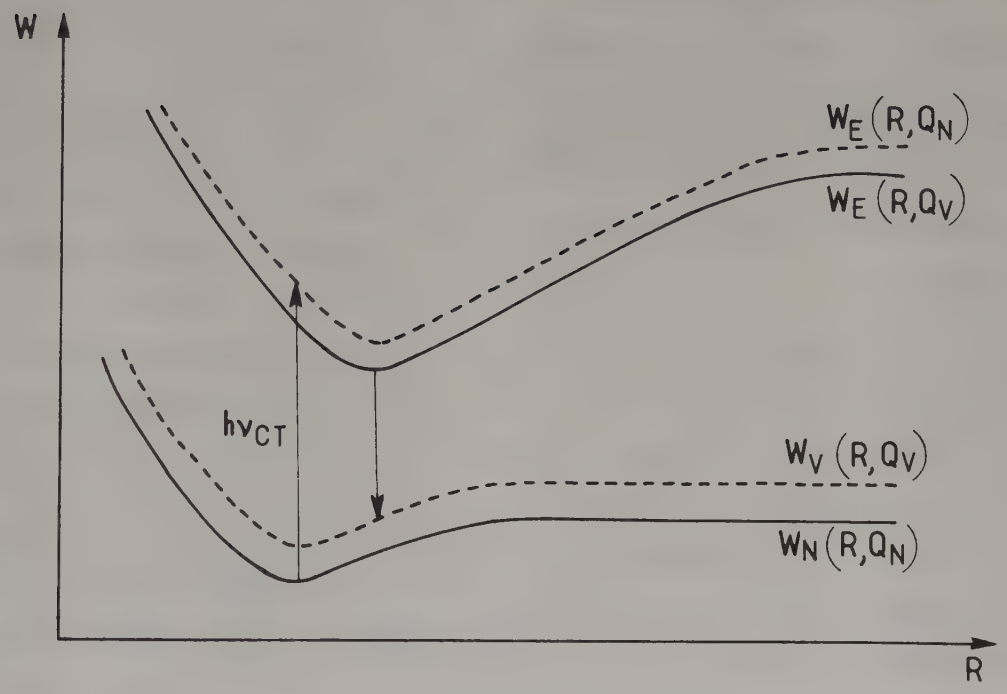


Fig. I-2

Energie W (électronique plus répulsion nucléaire) en fonction d'une coordonnée R arbitraire.
Pour les complexes de type π-π formés entre deux molécules aromatiques neutres, on choisit comme variable R la distance entre les plans du donneur et de l'accepteur que l'on suppose en général parallèles.

Bien que la relation "image dans un miroir" entre spectres d'absorption et de fluorescence ne soit pas toujours très nette, elle a conduit les chercheurs à considérer l'émission observée comme une fluorescence CT du complexe et non comme une phosphorescence du donneur. Une confirmation importante de cette hypothèse a été apportée ultérieurement par la mesure du temps de déclin de l'émission : de l'ordre de 10^{-9} seconde. Il existe des complexes qui fluorescent à la température ordinaire, mais ils sont rares. La plupart des mesures ont été effectuées à basse température, ce qui permet d'éliminer les principales causes de désactivation non radiative.

Depuis quelques années, les progrès de la spectroscopie par flash nanoseconde ont apporté des renseignements importants sur la nature des états excités des complexes π-π. On a montré ainsi |26| que l'irradiation dans la bande d'absorption CT porte le complexe dans un état excité singulet de FRANCK-CONDON $^1(DA)^*_{FC}$ à partir duquel trois processus de désactivation peuvent se produire (Fig.I-3) :

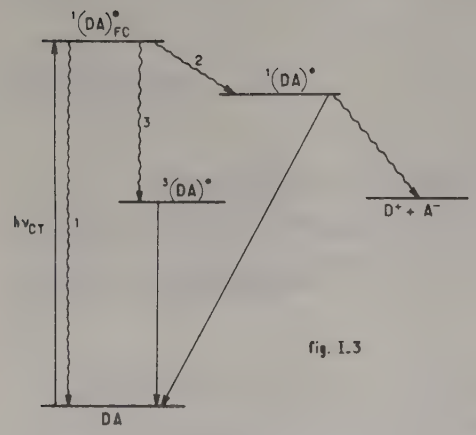


fig. I.3

Niveaux d'énergie d'un complexe CT

1 - transition non radiative directe vers l'état fondamental.

2 - relaxation vers un état excité singulet fluorescent $^1(DA)^*$.

Au lieu de l'émission de fluorescence, on peut avoir ensuite, dans les solvants polaires, une dissociation ionique.

3 - Conversion intersystème vers un état triplet $^3(DA)^*$.

Le mécanisme de désactivation qui se produit après les processus 2 et 3 dépend de la nature du solvant (†) .

(†) La dissociation en ions du complexe anhydride pyromellitique-mésitylène se produit par exemple dans état CT triplet (processus 3) dans les solvants non polaires et dans l'état CT singulet (processus 2) dans les solvants polaires |26| .

Le processus 3 s'appuie sur le fait qu'à basse température, la fluorescence s'accompagne souvent d'une autre émission, de durée de vie beaucoup plus longue et décalée en général vers les grandes longueurs d'onde. C'est une phosphorescence qui fait intervenir un état métastable considéré comme le premier état excité triplet $^3(DA)^*$ du complexe. L'émission qui suit cette conversion intersystème peut alors être attribuée à l'un des trois processus suivants |10| :

a) dissociation de $^3(DA)^*$ à l'état localement excité $^3(D^*A)$ et émission de la phosphorescence du donneur.

b) phosphorescence du complexe (phosphorescence CT).

c) dissociation de $^3(DA)^*$ à l'état localement excité $^3(DA^*)$ et émission de la phosphorescence de l'accepteur. On admet que la phosphorescence observée se produit à partir du plus bas des trois états triplets possibles : $^3(D^*A)$, $^3(DA^*)$, $^3(DA)^*$.

Jusqu'à une date assez récente, le cas a était le seul observé : le spectre de phosphorescence du complexe en solution ne se différenciait de celui du donneur que par un très léger décalage (quelques dizaines de cm^{-1}) et une diminution assez nette de la structure vibrationnelle. On peut citer comme exemple l'étude détaillée de CZEKALLA et coll. |27| sur les complexes TCPA-hydrocarbures en solution vibreuse à 77°K. Cependant, les mêmes auteurs ont montré qu'en opérant avec des complexes cristallisés, on observait un décalage vers le rouge beaucoup plus important et une perte encore plus grande de structure vibrationnelle.

Les premiers spectres de phosphorescence CT ont été observés par NAGAKURA et coll.|28| . Ils concernent les complexes du 1,2,4,5-tétracyanobenzène (TCNB) avec le mésitylène, le durène et l'hexaméthylbenzène. On peut ajouter à cette liste les complexes formés par les même donneurs avec l'anhydride tétrachlorophtalique (TCPA).

Enfin, des exemples où les spectres de phosphorescence observés sont attribuables à l'accepteur lui-même sont fournis par les complexes du TCNB avec le benzène ou le toluène, étudiés par IWATA et coll.|28| .

Toutes les mesures ont montré que la durée de vie de la phosphorescence des complexes est plus courte que la durée de vie de la phosphorescence des composants, même lorsqu'aucun des deux ne contient d'atome lourd. Ce fait est attribué à l'interaction CT : on admet que la formation d'un complexe accroit le couplage spin-orbite |29| et par conséquent la probabilité de conversion intersystème vers l'état triplet. Il en résulte une augmentation de la probabilité de transition radiative, qui se trouve confirmée par l'étude du rapport des rendements quantiques de phosphorescence et de fluorescence du donneur |30|.

On peut remarquer que l'interaction de type CT est fréquemment invoquée; elle rend compte par exemple de l'effet d'extinction de la fluorescence d'un donneur par addition d'un accepteur.

CONCLUSION

Ce bref résumé montre que plusieurs problèmes importants restent à résoudre, en particulier la structure des complexes π-π et l'influence du solvant. Pour le spectroscopiste, d'autres problèmes liés aux précédents n'ont pas reçu de réponse claire : la nature des niveaux excités émetteurs et les processus de désactivation à partir de ces niveaux.

En ce qui concerne la structure des complexes moléculaires π-π, deux idées générales ont été proposées :

- Selon la première, on doit les considérer comme de très forts complexes de VAN DER WAALS, dont la chaleur de formation est grande parce que les composants sont très polaires ou très polarisables.

- Selon la deuxième |5|, il faut les considérer comme une catégorie spéciale de complexes donneur-accepteur dont les constituants D et A sont liés par des forces de transfert de charge, la stabilité du complexe étant attribuable à la résonance entre les structures (DA) et $(D^{+}A^{-})$. Dans cette hypothèse, la théorie de MULLIKEN montre que la stabilité du complexe augmente avec la valeur de l'intégrale de recouvrement $S = \langle \Psi_o | \Psi_1 \rangle$. Les

partenaires tendent donc à prendre une orientation relative telle que S soit maximale. Dans le cas de molécules aromatiques planes, cette hypothèse conduit à prévoir un empilement périodique des molécules en couches parallèles alternées. Ces prévisions théoriques ont été confirmées pour un nombre limité de complexes à l'état cristallin [31], essentiellement grâce aux deux méthodes d'investigation suivantes :

1 - la détermination des structures cristallines à l'aide des rayons X, qui a établi l'existence d'un rapprochement anormal des molécules constituantes jusqu'à des distances bien inférieures à la somme des liaisons de VAN DER WAALS.

2 - l'étude de la polarisation de l'absorption des cristaux : les plans des molécules étant disposés parallèlement, le transfert électronique s'effectue dans une direction perpendiculaire à ces plans et c'est dans cette direction que sont approximativement orientés les vecteurs moment dipolaire $\vec{\mu}_1$ et moment de transition $\vec{\mu}_{EN}$. L'absorption lumineuse est donc maximale lorsque le vecteur électrique excitateur est lui-même dirigé dans la direction de ces deux vecteurs.

Pour tenter d'élucider la structure des complexes en solution, plusieurs auteurs ont appliqué une méthode de photosélection [32,33,34] . En 1964, CHOWDHURY et GOODMAN [32] ont relié l'absorption CT polarisée et l'émission triplet polarisée du donneur. Ils ont montré que la bande CT est polarisée de façon prédominante dans la direction de "l'axe du complexe" et perpendiculairement aux plans des noyaux, dans le cas des complexes de l'anhydride tétrachlorophtalique avec naphtalène, phénanthrène et chrysène. Un peu plus tard, PROCHOROW et TRAMER [34] ont suggéré la présence de "formes désordonnées" dans lesquelles les molécules ne sont plus parallèles mais font un certain angle. Dans un complexe parfaitement orienté, la transition serait polarisée le long de la ligne joignant les centres des molécules de donneur et d'accepteur.
Dans une structure déformée, les moments de transition peuvent avoir une composante perpendiculaire à la direction précédente et due à deux effets différents. D'une part, dans la théorie de MULLIKEN [3] des intensités des transitions CT, le moment de transition est formé de deux composantes rigou-

reusement parallèles uniquement dans l'hypothèse d'une orientation "parfaite" . Dans un complexe déformé, l'importance et la direction de la seconde composante sont différentes pour deux transitions CT impliquant des orbitales différentes du donneur [34]. D'autre part, dans un complexe déformé où les moments dipolaires des transitions CT et intramoléculaires ne sont plus perpendiculaires, un "emprunt" d'intensité aux transitions intramoléculaires devient possible, comme l'avait prévu MURRELL [16].

Ce rappel de données, parfois assez anciennes, montre qu'il était intéressant de préciser l'étude spectroscopique d'un certain nombre de complexes π-π, de la compléter en l'étendant à d'autres composés, enfin d'interpréter les résultats en s'inspirant des connaissances les plus récentes sur les associations moléculaires.

BIBLIOGRAPHIE DE L'INTRODUCTION ET DE LA PREMIERE PARTIE

|1| H.A.BENESI, J.H.HILDEBRAND - J.Amer.Chem.Soc. 71, 2703, 1949

|2| C.REID - J.Chem.Phys. 20(8) 1212 et 1214 (1952)

|3| R.S.MULLIKEN - J.Amer.Chem.Soc. 74, 811, 1952 ; ibid 72, 600 (1950)

|4| G.BRIEGLEB - Elektronen-Donator-Acceptor Komplexe - Springer Verlag BERLIN (1961)

|5| M.J.S.DEWAR, C.C.THOMPSON, Jr. Tétrahedron Suppl. 7, 97, 1967

|6| M.J.MANTIONE - Molecular Associations in Biology (1967) page 411

|7| J.FRITZSCHE - J.für Prakt.Chem. 73, 288 (1858)

|8| C.BOUDENE, J.M. JOUANY, G.LAUNAY, B.WOJTKOWIAK -Ann.Chem.2,317,1967

|9| R.FOSTER - Organic charge-transfer complexes (1969)

|10| J.B.BIRKS - Photophysics of aromatic molecules (1970) page 402

|11| N.MATAGA, T.KUBOTA - Molecular interactions and electronic spectra (1970)

|12| R.S.MULLIKEN, W.B.PERSON - Molecular complexes : A lecture and Reprint volume (1969)

|13| L.J.ANDREWS, R.M.J.KEEFER - J.Amer.Chem.Soc. 69, 190, 1951

|14| M.J.S.DEWAR, A.R. LEPLEY - J.Amer.Chem.Soc. 83, 4560, 1961

|15| J.C.A.BOEYENS - J.Phys.Chem. 71, 2969, 1967

|16| J.N.MURRELL - J.Amer.Chem.Soc. 81, 5037, 1959

|17| S.IWATA, J.TANAKA, S.NAGAKURA - J.Amer.Chem.Soc. 88, 894 (1966)

|18| H.KURODA, T.AMANO, J.IKEMOTO, H.AKAMOTO - J.Amer.Chem.Soc.89, 6056,1967

|19| R.HOFFMANN - J.Chem.Phys. 39, 1397, 1963

|20| K.E.SHULER - J.Chem.Phys. 20, 1865, 1952

|21| G.BRIEGLEB, J.CZEKALLA - Z.Elektrochem.Ber.Bunsenges.Phys.Chem.Dtsch 63(1) 6, 1959

|22| Mc CONNELL, J.S.HAM, J.R.PLATT - J.Chem.Phys. 21,66 (1953)

|23| R.FOSTER - Nature 183, 1253, 1959

|24| S.CARTER, J.N.MURRELL, E.J.ROSCH - J.Chem.Soc. 2, 2048, 1965

|25| P.V.HUONG, J.LASCOMBE - J.Chim.Phys. 6, 892, 1966

|26| H.MASUHARA, N.TSUJINO, N.MATAGA - Chem.Phys.Letters 12(3) 481, 1972

H.MASUHARA, M.SHIMADA, N.TSUJINO, N.MATAGA - Bull.Chem.Soc.Japan 44, 3310 (1971)

|27| J.CZEKALA, G.BRIEGLEB, W.HERRE, H.J.VAHLENSIECK - Z.Electrochem. Ber.Bunsenges.Phys.Chem. 63, 715,1959

|28| S.IWATA, J.TANAKA, S.NAGAKURA - J.Chem.Phys.47, 2203, 1967

|29| S.P.Mc GLYNN, T.AZUMI, M.KINOSHITA - Molecular Spectroscopy of the Triplet State (1969) page 323

|30| C.K.PROUT, J.D.WRIGHT - Angew.Chem.80, 688 (1968)

|31| N.CHRISTODOULEAS, S.P. Mc GLYNN - J.Chem.Phys. 40(1) 166 (1963)

|32| M.CHOWDHURY, L.GOODMAN - J.Amer.Chem.Soc. 86, 2777, 1964

|33| K.B.EISENTHAL, M.A. EL-SAYED - J.Chem.Phys. 42, 794, 1965

|34| J.PROCHOROW, A.TRAMER - J.Chem.Phys. 47(2) 775, 1967

DEUXIEME PARTIE

TECHNIQUES EXPERIMENTALES

I - OBTENTION DES COMPLEXES

1) - COMPOSES UTILISES

a) - Les composants des complexes

Tous les carbures donneurs (naphtalène, anthracène, phénanthrène, pyrène, 1,2 benzanthracène et 3,4-benzopyrène, sont,à l'origine, des produits commerciaux "FLUKA" puriss. L'anthracène, le 1,2-benzanthracène et le 3,4 benzopyrène(†) ont été utilisés sans purification supplémentaire. Par contre, pour éliminer les traces d'anthracène gênantes pour l'étude de la luminescence, nous avons dû purifier le naphtalène, le phénanthrène et le pyrène dans un four à fusion de zone.

(†) Aucune différence n'a été observée avec les spectres obtenus à partir d'échantillons de 3,4-benzopyrène de marque "EASTMAN ORGANIC CHEMICALS".

Les accepteurs sont des produits commerciaux qui n'ont pas subi de purification ultérieure : "EASTMAN ORGANIC CHEMICALS" pour le TNB et "FLUKA" purum pour le TCPA.

a) - Les solvants

Nous avons choisi des solvants optiquement transparents à la température ordinaire dans tout le domaine visible et ultraviolet exploré et nous avons vérifié qu'ils ne forment pas de complexe avec l'un ou l'autre des composants. Si l'on excepte l'éther éthylique, ils restent vitreux à la température de l'azote liquide. Ils ont tous un assez grand pouvoir de dissolution car il est nécessaire d'opérer avec de fortes concentrations des composants par suite de la faiblesse des constantes de formation et des rendements de luminescence des complexes étudiés. De plus, ils ne possèdent aucune luminescence propre.

TABLEAU II

Solvants	Constantes diélectriques à 25°C	Température de fusion (°C)	Températures de transition vitreuse (°C)
D P E	3,48 (a)	-122 (c)	
Ethanol	24,3 (b)	-117 (c)	-173 (c)
Isopropanol	18,3 (b)	- 90 (c)	-152 (c)
n-Butanol	17,8 (b)	- 80 (c)	-155 (c)
3 M P			
M C P	1,985 (d)	- 142 (c)	
M C H		- 126 (c)	-188 (c)
Ether éthylique	4,33 (a)	- 116 (c)	
CCl_4	2,24 (a)	- 23	

(a) G.BRIEGLEB, J.CZEKALLA, G.REUSS - Z.Phys.Chem.Frankfurt 30(5-6),316(1961)
(b) Optische Anregung Organischer Systeme - Verlag Chemie - G.BRIEGLEB pages 429 et 451
(c) J.A.FAUCHER, J.V.KOLESKE - Physics and Chemistry of Glasses 7(n°6), 202 (1966).
(d) mesuré à 20°C

Mais nous avons rassemblé dans le tableau II les constantes diélectriques à la température ordinaire, les températures de fusion et les températures de transition vitreuse des différents solvants utilisés : éther éthylique, éther propylique normal (DPE), éthanol, isopropanol, butanol normal, méthyl-3-pentane (3 MP), méthylcylcopentane (MCP) et méthylcyclohexane (MCH). La température de transition vitreuse du mélange MCP-MCH (méthylcyclopentane-méthylcyclohexane 1/1) est probablement voisine de celle observée pour le MCH seul, soit -188°C |1|.

2) - SOLUTIONS

Pour une même solution, les concentrations de chaque composant du complexe sont le plus souvent identiques et varient de 10^{-4} à 10^{-2} mole par litre (ML^{-1}), les plus fortes étant proches de la saturation. Dans certains cas cependant, pour accroître la proportion de complexe, nous avons dû utiliser un excès de donneur (cas du naphtalène et du phénanthrène).

Une première méthode de préparation d'une solution consiste à dissoudre successivement la quantité voulue de donneur et d'accepteur. A la température ordinaire, la dissolution complète exige parfois plusieurs heures; pour l'accélérer, nous avons alors eu recours à un chauffage modéré.

Une autre méthode conduit à isoler d'abord le complexe sous forme de poudre cristalline et à le dissoudre ensuite. Le complexe se dissocie partiellement en ses composants, dans les mêmes proportions que dans le cas précédent lorsque l'équilibre est établi. Les propriétés des solutions obtenues étant identiques, nous avons adopté la première méthode qui a l'avantage d'être plus rapide.

3) - PREPARATION DES COMPLEXES CRISTALLISES :

La méthode qui nous a permis d'isoler les complexes à l'état solide est la suivante : d'abord, préparation de deux solutions de concentrations assez fortes et identiques, dans l'éther éthylique, l'une de donneur, l'autre d'accepteur; ensuite, mélange de ces deux solutions dans une même boîte PETRI et enfin évaporation lente du solvant. Le complexe se dépose au fond et sur les parois de la boîte sous forme de poudre cristalline.

II - ETUDE EXPERIMENTALE DE L'ABSORPTION EN SOLUTION

1) - APPAREILS :

a) - Spectrophotomètre :

L'enregistrement des spectres d'absorption a été effectué sur un spectrophotomètre PERKIN-ELMER 350 qui permet d'explorer un domaine spectral allant de 250 à 800 nm.

L'étude à une basse température a nécessité l'aménagement du compartiment destiné à recevoir l'échantillon afin d'y introduire le cryostat.

b) - Cryostat :

Le cryostat utilisé (Fig.II-1) est entièrement métallique à l'exception des quatre faces de silice qui permettent le passage du faisceau d'absorption. La cellule renfermant la solution se place dans une cavité creusée à la base d'un tube cylindrique contenant l'azote liquide et se trouve ainsi refroidie par conduction Un courant d'azote destiné à éviter le givrage circule entre le tube et l'enveloppe extérieure. On règle la vitesse de refroidissement et de réchauffement au moyen de deux résistances chauffantes placées de chaque côté du support de la cellule. Grâce à ce dispositif, on parvient à abaisser la température de la solution, repérée par un thermocouple plongé à l'intérieur, jusqu'à 89° K. La longueur de la cellule, en téflon, peut varier entre 0,1 et 14 mm.

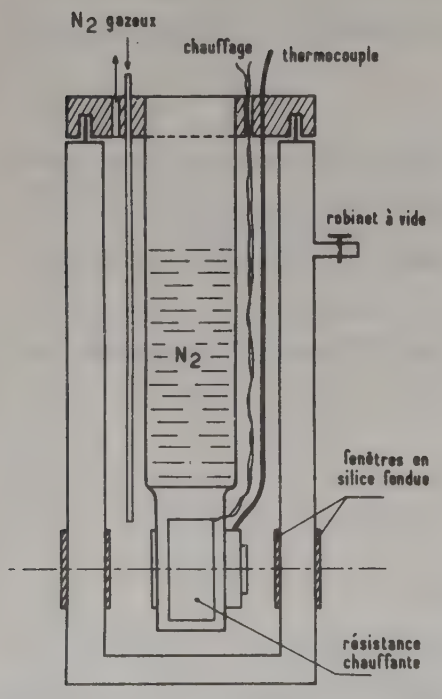


Figure II-1

2) - MODE OPERATOIRE :

a) - A la température ordinaire :

On utilise le spectrophotomètre en simple faisceau, les solvants employés ne présentant aucune absorption dans le domaine spectral étudié. Les solutions sont placées dans des cuves de verre cylindriques à faces parallèles en silice et de longueur 1, 2, 5 ou 10 cm.

b) - A basse température :

Nous appellerons "cycle thermique" un refroidissement jusqu'à 89°K suivi d'un réchauffement. Nous avons adopté deux vitesses de refroidissement :

- un refroidissement lent au cours duquel la température s'abaisse régulièrement de 298 à 89°K et dont la durée n'est jamais inférieure à 40 mn.
- un refroidissement rapide qui permet d'atteindre 89°K en dix minutes, soit une vitesse moyenne de variation de température de l'ordre de 20°/mn.

La vitesse de réchauffement, pour toutes les solutions, est sensiblement constante et égale à 3,5°/mn.

Les spectres d'absorption sont obtenus à intervalles de temps rapprochés, la température restant pratiquement constante pendant l'enregistrement.

III - ETUDE EXPERIMENTALE DE L'EMISSION

1) - EMISSION DIRECTE :

L'étude expérimentale des émissions directes à basse température a été réalisée à l'aide du montage schématisé sur la figure II-2.

La source excitatrice est une lampe à vapeur de mercure SP 500 à optique de quartz dont on filtre le rayonnement à l'aide d'un monochromateur DESVIGNES à ménisque divergent, complété par un filtre interférentiel.

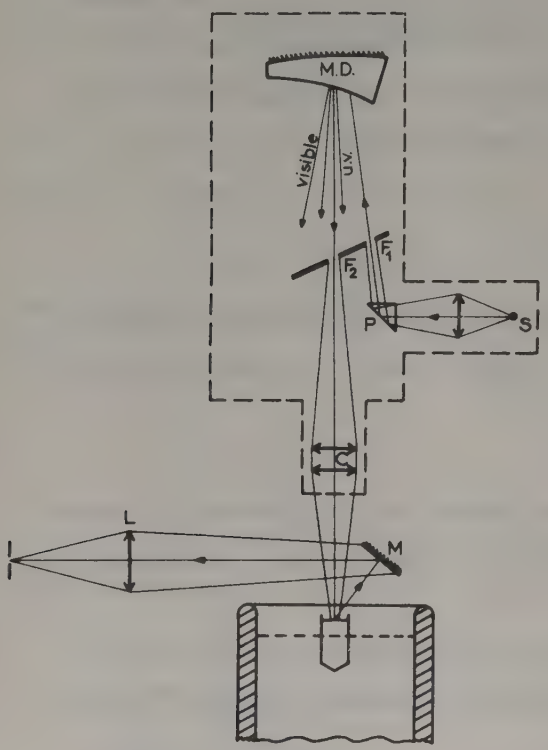


Figure II-2

Le cryostat est une cellule cylindrique en aluminium plongée dans un Dewar rempli d'azote liquide; une cavité d'environ 1 cm^3 creusée à sa partie supérieure contient la solution. L'émission de la solution ainsi excitée, à laquelle se superpose le rayonnement excitateur non absorbé, est reprise d'abord par un miroir puis par une lentille convergente L qui focalise le faisceau sur la fente d'entrée du spectrographe. On élimine les radiations excitatrices en plaçant un filtre convenable devant la lentille L. La vitesse de refroidissement de la solution est déterminée par la profondeur d'immersion de la cellule dans l'azote liquide; la valeur la plus généralement adoptée est de 20°/mn. Pour effectuer une trempe, on immerge la cellule vide dans l'azote liquide puis, lorsque l'équilibre thermique est atteint, on y ajoute la solution qui est ainsi amenée de la température ordinaire jusqu'à celle de l'azote liquide en moins de cinq secondes.

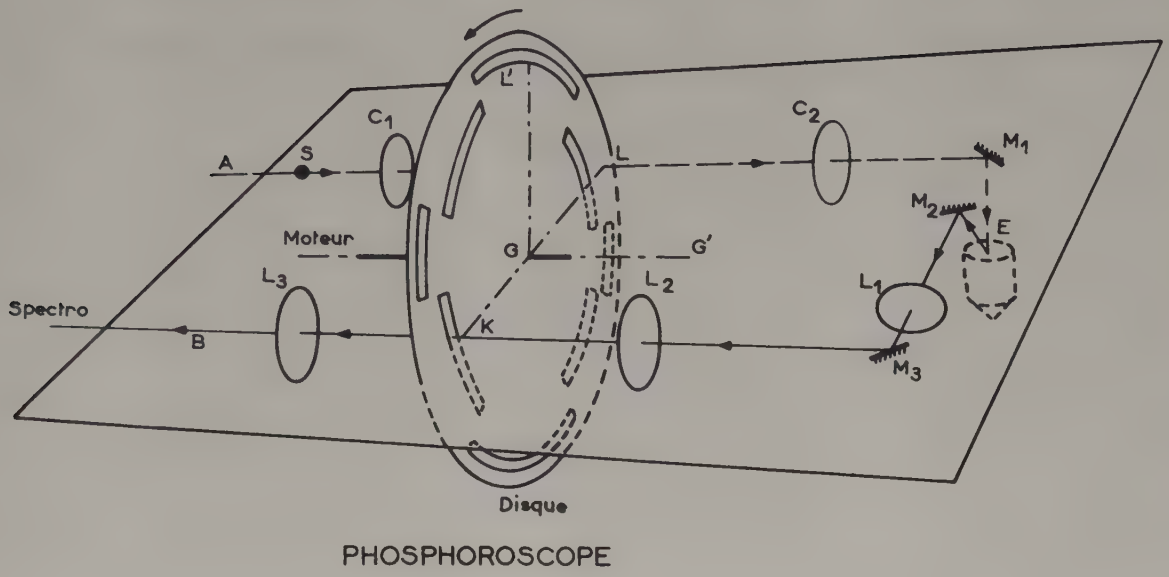
2) - EMISSION RETARDEE :

La lampe SP 500 est modulée à cent éclairs par seconde.

Le phosphoroscope utilisé, de type BECQUEREL, a été construit à l'atelier du Laboratoire. Equipé d'un moteur synchrone tournant à 1500 tours/minute, il comporte un seul disque permettant d'interrompre le flux excita-

teur et le flux luminescent.

Une description détaillée en a été donnée dans la thèse de 3ème cycle de Y.MEYER |2| . Nous rapportons simplement ici le schéma de principe (Fig.II-3), qui a déjà été publié |3|.



PHOSPHOROSCOPE

Figure II-3

3) - SPECTROGRAPHE :

Nous utilisons un spectrographe DESCHAMPS à trois prismes d'uviol dont l'objectif, ouvert à f/4,5, a une distance focale de 20 cm. La dispersion est de l'ordre de 350 cm^{-1} par mm dans la région 410 nm.

Les spectres de fluorescence et de phosphorescence ont été obtenus par la méthode photographique. Nous avons surtout employé une émulsion de type KODAK 103 aF dont la sensibilité dans le "rouge" est très grande mais devient nulle au-delà de 750 nm. La détection d'émissions s'étendant jusque vers 800 nm a nécessité l'utilisation de films KODAK IR HS plus sensibles dans le "rouge" que les précédentes.

Les spectres sont enregistrés au microdensitomètre "JOYCE" : grâce à l'emploi d'un coin compensateur, on obtient directement les densités photographiques.

BIBLIOGRAPHIE DE LA DEUXIEME PARTIE

|1| M.R. CARPENTER, D.B. DAVIES and A.J. MATHESON
J.Chem.Phys. 46(7) 2451 (1967).

|2| Y.MEYER - Thèse de 3ème cycle - Bordeaux 1961.

|3| R.LOCHET, A.ROUSSET - Journal de Physique 25,1025 (1960).

TROISIEME PARTIE

SPECTRES D'ABSORPTION DES COMPLEXES ENTRE LES CARBURES AROMATIQUES ET DES ACCEPTEURS D'ELECTRONS

CHAPITRE I

L'ACCEPTEUR EST LE TRINITROBENZENE

Les solutions de complexes du TNB avec certains carbures aromatiques ont déjà fait l'objet d'études effectuées pour la plupart à la température ordinaire et dans le but principal de déterminer la fréquence du maximum de la bande d'absorption CT. Le coefficient d'extinction molaire et la constante d'équilibre ont été mesurés dans quelques cas seulement, le plus souvent à l'aide de la méthode de BENESI-HILDEBRAND.

Les principaux solvants utilisés étaient le tétrachlorure de carbone et le chloroforme. Lorsque l'enthalpie de formation du complexe a été évaluée, c'est en appliquant la loi de VAN'T HOFF aux solutions portées à des températures un peu supérieures à 20°C. Le moment dipolaire dans l'état fondamental et les coefficients a et b de la fonction d'onde correspondante ont été calculés seulement pour le TNB-naphtalène.

Quant aux mesures à basse température, elles ont toutes été faites au voisinage de la température de l'azote liquide, dans des solvants binaires tels que DPE-isopentane, DPE-MCH ou encore éther éthylique-isopentane.

L'absorption des complexes cristallisés du TNB, a été étudiée dans quelques cas par une méthode de réflexion, car ces complexes sont facilement isolables à l'état de poudre cristalline. Par contre, la fabrication de monocristaux est beaucoup plus difficile, ce qui explique le petit nombre d'expériences dans ce domaine.

En examinant les travaux antérieurs, nous remarquons :

- le rôle très spécifique du solvant dans la formation de ces complexes; il ne semble pas qu'une importance suffisante ait été accordée à l'effet de solvant.

- le facteur température qui conditionne fortement le comportement d'une solution donnée de complexe; si certains auteurs ont profité du fait qu'un abaissement de température favorise la formation de complexe pour effectuer des mesures à la température de l'azote liquide, aucun d'eux n'a étudié l'évolution du spectre d'absorption aux températures intermédiaires entre 298 et 77°K.

Il nous a semblé intéressant d'observer le spectre d'absorption des complexes du TNB en solution en nous attachant plus particulièrement à préciser l'influence du solvant et l'effet de la température.

Il faut prévoir un certain nombre de difficultés. Ainsi, les solvants ne possèdent pas toujours un pouvoir de dissolution suffisant et

celui-ci décroît avec la température. De plus, on doit s'attendre, lorsque la température varie, à un changement des propriétés diélectriques de la solution pouvant entrainer l'apparition d'associations moléculaires d'un type différent (dimères, cristallites, etc...)qui concurrencent la formation du complexe.

Afin de faciliter les comparaisons, nous avons choisi comme donneurs une série de six carbures aromatiques parmi les plus représentatifs et nous traitons les complexes formés entre chacun d'eux et le TNB dans l'ordre suivant : anthracène, pyrène, 1,2-benzanthracène, 3,4-benzopyrène, naphtalène et phénanthrène.

Après une brève introduction où nous rappelons les travaux antérieurs, nous étudions dans chaque cas le spectre d'absorption à la température ordinaire et son évolution avec la température dans différents solvants, puis nous discutons les résultats.

I-1 TNB-ANTHRACENE

INTRODUCTION

En solution et quelle que soit la température, le spectre d'absorption ne possède toujours qu'une seule bande CT, large et sans structure, dont le maximum est voisin de 220 nm et le coefficient d'absorption moléculaire compris entre 1200 et 1600. La seule mesure de l'enthalpie de formation de ce complexe est, à notre connaissance, celle qui a été obtenue par BIER |1| dans le chloroforme à 298°K ($\Delta H = -2,74 kcal.mole^{-1}$). A la température ordinaire, la constante K de la loi d'action de masse relative aux concentrations est faible ($K < 10$ litre.mole^{-1}), ce qui correspond, pour une concentration initiale des composants de $10^{-3} ML^{-1}$ (mole par litre) à un taux d'association inférieur à 0,05. Par contre, à 93°K dans le mélange éther propylique-méthylcyclohexane 4/1, CZEKALLA a calculé une constante $K = 735 \pm 10$ litre.mole^{-1}, soit un taux d'association $\alpha \simeq 0,3$ pour $c = 10^{-3} ML^{-1}$ |2| : les composants se sont donc associés pour former le complexe dans une proportion de 30%.

La bande ^1La de l'anthracène (située à 375 nm) est assez peu modifiée dans le spectre d'absorption du complexe en solution : on observe seulement une diminution de la structure vibrationnelle par élargissement des pics.

La structure du monocristal de TNB-anthracène a été déterminée par WALLWORK |3| . Le groupe spatial est monoclinique; chaque maille contient huit molécules, soit quatre complexes. Les molécules de donneur et d'accepteur sont empilées alternativement en colonnes parallèles à un certain axe, indiqué en pointillés sur la Figure II-1, mais leurs plans ne sont pas tout à fait perpendiculaires à cet axe.

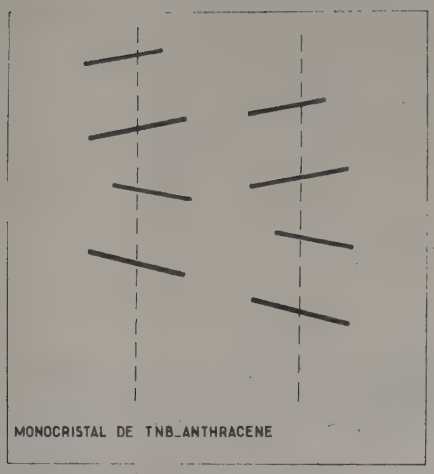


Figure III-1

Projection du plan 110 d'une maille sur le plan 100 (d'après LOWER et coll |4|).

Le spectre d'absorption du monocristal laisse apparaître nettement trois bandes que l'étude en lumière polarisée a permis d'attribuer au transfert de charge |4,5|. Selon TANAKA |6| , les maximums des transitions 0-0 sont situés respectivement en 500, 357, et 270 nm, le pic à 319 nm étant attribué à la bande ^1La décalée de l'anthracène (REID n'en avait décelé que deux, en 455 et 323 nm |5|. La première bande CT a une largeur de 200 à 250 nm et comporte trois pics (499, 465 et 442 nm). L'étude des rapports d'intensité a montré qu'on observait un mélange très faible des transitions CT et ^1La de l'anthracène |5| . L'observation d'une seule bande CT dans le spectre de la solution s'explique donc par le fait que les deux autres bandes sont cachées par les bandes d'absorption propre de l'anthracène.

Comme nous allons le voir, nous nous sommes attaché à l'étude des solutions en nous intéressant plus particulièrement aux effets de solvant et de température.

RESULTATS ET DISCUSSION :

1) - A LA TEMPERATURE ORDINAIRE :

Lorsque le complexe TNB-anthracène se forme en solution à la température ordinaire en quantité suffisante pour être décélé par spectrophotométrie, il est caractérisé par une seule bande d'absorption CT, toujours large et dissymétrique plus ou moins intense selon le solvant et située (Tableau III) à des fréquences inférieures à celles de la bande ^1L_a de l'anthracène. En effet, quelles que soient les conditions expérimenta-

les, nous n'avons jamais pu identifier d'autres bandes CT dans le proche ultraviolet : si elles existent, elles se superposent aux bandes propres de l'anthracène.

TABLEAU III: TNB-ANTHRACENE

nombre d'onde du maximum des bandes d'absorption CT à 298°K dans différents solvants.

Solvants	CCl_4	DPE	Ether Ethylique	3 MP	Ethanol	MCP-MCH
$(\nu_{CT} \pm 100)\,cm^{-1}$	22.200	23.100	23.000	23.100	23.500	22.200

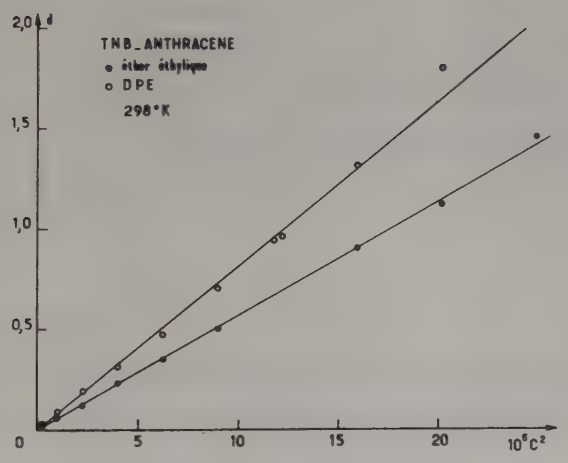


Figure III-2

d : densité optique du maximum de la bande d'absorption CT

c : concentration

A partir des courbes $d = f(c^2)$ (1ère partie, page 19) (Fig.III-2), nous avons obtenu les valeurs des produits $K\varepsilon_m$ qui sont reportées dans le tableau IV. Nous en avons déduit les constantes de formation à 298°K en donnant à ε_m la valeur 1330 mesurée par BIER [1] dans le chloroforme et que nous supposons indépendante du solvant(†).

(†) Dans le cas de la solution dans l'éther éthylique, nous avons vérifié que l'emploi de la méthode de BENESI-HILDEBRAND donnait la même valeur du produit $K\varepsilon_m$.

TABLEAU IV

Quelques constantes caractéristiques du TNB-anthracène

Solvants	ΔH à 298°K Kcal.mole^{-1}	$K\varepsilon_m$	K l.mole^{-1}	a	b	% de caractère ionique $\frac{100b^2}{a^2+b^2}$
D P E	-1,61	8000	6,0	0,974	0,152	2,36
éther éthylique	-1,49	5500	4,1	0,975	0,146	2,21
DPE-12% n-propanol	-1,34			0,977	0,138	1,97

L'analyse des spectres d'absorption montre que pratiquement la bande ^1La de l'anthracène n'est pas modifiée par la formation du complexe, que ce soit en position, en intensité ou en structure de vibration.

2) - A BASSE TEMPERATURE

Lorsqu'on soumet la solution à un cycle thermique lent (refroidissement et réchauffement) l'étude de l'évolution de la bande CT nous a conduit à distinguer :

a) - Les solutions dans lesquelles la bande CT conserve le même aspect quel que soit le traitement thermique subi : solvants DPE, éthanol, éther éthylique. La variation de l'intensité de cette bande dépend cependant du solvant :

- dans le DPE (courbe en pointillés Fig.III-4) son intensité croît constamment lorsqu'on abaisse la température de 298 à 89°K, puis diminue lors du réchauffement de la solution, pour retrouver à 298°K sa valeur initiale.

- dans l'éthanol, l'intensité de la bande CT, faible à 298°K, commence par croître lorsqu'on refroidit lentement la solution,

passe par un maximum vers 163°K et reprend à 89°K la même valeur qu'à 289°K. Le passage par un maximum s'observe également au voisinage de la même température, au cours du réchauffement lent qui suit le refroidissement précédent (Fig.III-3).

b) - Les solutions dans lesquelles la bande CT change d'aspect :

- avec le 3 MP ou le MCP-MCH, une structure apparaît dès le refroidissement.
- avec l'isopropanol ou le n-butanol, l'allure et l'évolution de la bande CT dépendent des conditions opératoires :

1°/ - si le refroidissement est très rapide, la bande CT reste faible lorsqu'on atteint 89°K.

2°/ - A un refroidissement lent correspond l'évolution déjà vue pour l'éthanol; cependant l'intensité de la bande CT, après avoir atteint un maximum vers 142°K, ne diminue ensuite que très faiblement.

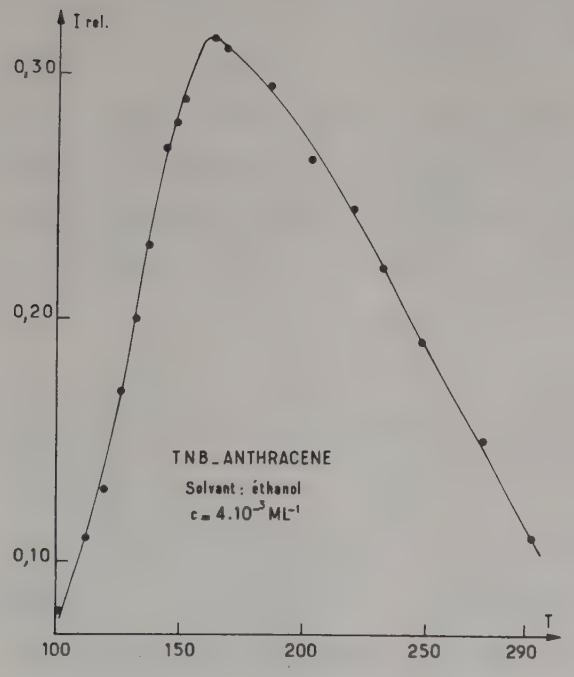


Figure III-3

Variation de l'intensité du maximum de la bande CT avec la température

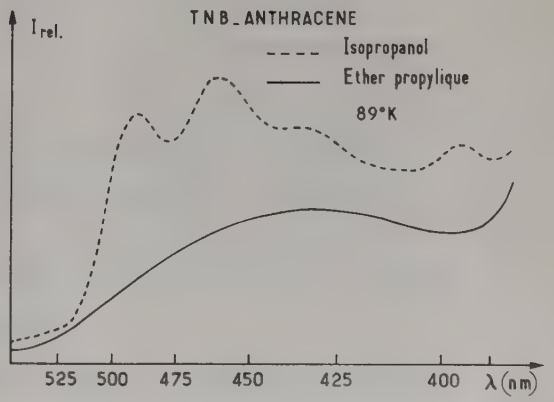


Figure III-4

Spectre d'absorption CT

3°/ - Au cours du réchauffement lent qui suit l'un ou l'autre de ces modes de refroidissement, une bande CT intense et structurée apparaît. La structure de cette bande devient plus nette lorsqu'on soumet la solution à un nouveau refroidissement jusqu'à 89°K (courbe en trait plein Fig.III-4).

c) - Les solutions dans lesquelles on n'observe pas de bande CT quel que soit le traitement thermique : c'est le cas du propanol normal.

Nous avons montré que la présence d'un solvant alcoolique, même en faible proportion, est responsable de l'évolution particulière de la bande CT observée dans le cas a. En effet, nous avons opéré avec les mélanges vitreux suivants : DPE-12% n-propanol, DPE-éthanol 1/1, éther éthylique-éthanol. Les températures notées lors du passage de la bande CT par un maximum d'intensité dans ces solvants sont rassemblées dans le tableau V.

TABLEAU V : TNB-ANTHRACENE :

Températures relevées lors du passage de la bande CT par un maximum d'intensité

Solvants	Températures (°K)
Ethanol	163
Isopropanol	148
DPE-Ethanol 1/1	127
DPE-12% n-propanol	123
Ether éthylique-éthanol 1/1	113

Dans le Tableau IV nous donnons aussi les enthalpies de formation ΔH du complexe au voisinage de la température ordinaire, ainsi que les coefficients a et b qui caractérisent la fonction d'onde ψ_N de l'état fondamen-

tal dans la théorie de MULLIKEN. Les coefficients ont été calculés à partir de la relation approchée déjà vue :

$$\frac{b^2}{a^2} = - \frac{\Delta H}{h\nu_{CT}}$$

et de l'équation qui exprime la normalisation de la fonction ψ_N :

$$a^2 + 2\,abS + b^2 = 1$$

où $S = \langle \psi_0 \mid \psi_1 \rangle$ est l'intégrale de recouvrement, supposée faible et égale à 0, 1, des fonctions ψ_0 et ψ_1. Si l'on supposait indépendantes de la température les enthalpies de formation ΔH calculée à 298°K, on obtiendrait des valeurs de K de l'ordre de 10^7 à 89°K. Or, l'expérience montre que K est voisin de 10^3, ce que l'on peut attribuer à deux causes :

1°/ - la valeur absolue de ΔH diminue avec la température

2°/ - l'évolution normale de l'équilibre est empêchée par la trop grande viscosité de la solution, phénomène qui nous paraît être prépondérant.

Avec les solutions contenant un alcool, nous avons vu que la bande CT passe par un maximum d'intensité pour disparaître parfois totalement à 89°K. Ce phénomène peut s'interpréter de la façon suivante. La polarité d'un alcool, déjà relativement importante à 298°K, augmente encore lorsque la température diminue [7]. On peut donc s'attendre à une forte tendance à la solvatation des molécules de TNB qui possèdent des groupes NO_2 très polaires, tendance que l'on peut schématiser par la réaction d'équilibre :

$$A + n\,S \rightleftarrows A\,S_n \quad (n \text{ nombre de molécules de solvant}).$$

Il en résulte un déplacement de l'équilibre $D + A \rightleftarrows DA$ dans le sens de la dissociation du complexe. L'importance de cet effet dépend des valeurs relatives des constantes d'association de ces deux équilibres et de leurs variations avec la température. La disparition dans certains cas de la bande CT traduirait la prépondérance du premier équilibre.

L'existence d'une bande CT structurée dans le cas b est aussi très intéressante. Aucun auteur n'a signalé une telle structure vibrationnelle

dans les bandes d'absorption CT des complexes du TNB en solution, même à basse température. La comparaison(†) de nos mesures (Tableau VI) et des spectres d'absorption du monocristal publiés par LOWER |4| et TANAKA |6| nous permet de penser que l'apparition d'une structure avec certaines solutions vitreuses est liée à la formation de cristallites de complexe. Nous verrons que les résultats de l'étude de la fluorescence viennent appuyer cette hypothèse.

TABLEAU VI : TNB-ANTHRACENE :

Nombres d'onde des pics de la bande d'absorption CT structurée à 89°K dans différents solvants.

Solvants	isopropanol	n-butanol	MCP-MCH	3 MP
$(\nu_{CT} \pm 100)\,cm^{-1}$	20 400	20 600	20 500	20 400
	21 700	21 950	21 800	21 850
	23 000	23 300	23 150	23 500

Remarque :

On notera que le spectre d'absorption de certaines solutions étudiées possède, à basse température, une bande supplémentaire (Fig.III-4) dont le maximum est voisin de 400 nm. Cette bande caractérise la présence de dimères et de cristallites d'anthracène, comme l'a montré l'étude de solutions contenant uniquement de l'anthracène |8|.

Cette auto-association se produit systématiquement dans le MCP-MCH et le 3 MP, d'autant plus que nous opérons avec des concentrations élevées d'anthracène. Elle se manifeste de façon plus aléatoire dans les alcools. Enfin on ne l'observe jamais avec les éthers n-propylique et éthylique, ce qui rend possible dans ce cas l'étude quantitative de l'absorption du complexe.

(†) Les trois pics que nous mesurons sont déplacés d'environ 300 cm^{-1} vers le "bleu" par rapport aux pics correspondants du monocristal de TNB-anthracène donnés par LOWER et coll. |4|.

I-2 TNB-PYRENE

INTRODUCTION

On ne connaît pas la structure du cristal de TNB-pyrène. KURODA et coll. |9|, qui ont étudié les propriétés photoconductrices du cristal et son spectre d'absorption en lumière polarisée à la température ordinaire, décèlent deux bandes CT : en 454 et 345 nm. La première correspond à la bande CT observée en solution dans le tétrachlorure de carbone, où son maximum est en 444 nm. On suppose que la seconde bande CT, qui n'a jamais été décelée en solution, correspond au transfert d'un électron de la seconde orbitale occupée la plus"haute" du pyrène vers l'orbitale vide la plus "basse" de l'accepteur; cette hypothèse s'appuie sur le fait que la différence d'énergie entre ces deux orbitales est 8100 cm^{-1} |9|, donc approximativement égale à l'écart entre les maximums des deux bandes CT (7000 cm^{-1}).

La seule étude du complexe TNB-pyrène en solution est due à REID |10|. Le solvant vitreux qu'il utilisait (éther éthylique-isopentane 1/5) dissolvait très peu les composants et il n'obtenait à 77°K qu'une bande CT de faible intensité. La présence exceptionnelle d'une structure de vibration peut s'expliquer par la formation de cristallites de complexe.

Comme pour l'anthracène, nous avons étudié l'effet de la température sur le spectre d'absorption du complexe dans des solvants divers.

RESULTATS ET DISCUSSION :

Le complexe TNB-pyrène, peu soluble dans les solvants que nous avons utilisés, précipite dès que l'on augmente trop la concentration des composants; sa concentration n'est donc jamais très élevée.

1) - A LA TEMPERATURE ORDINAIRE

On n'observe toujours qu'une bande d'absorption CT, très large, s'étendant de 400 à 550 nm (Fig.III-5 et Tableau VII).

TABLEAU VII : TNB-PYRENE :

Nombres d'onde du maximum de la bande CT à 298°K

Solvants	CCl_4	DPE	éther éthylique
$(\nu_{CT} \pm 100)\ cm^{-1}$	22.600	24.200	23.000

La formation du complexe ne modifie pratiquement pas l'aspect du spectre d'absorption propre du pyrène.

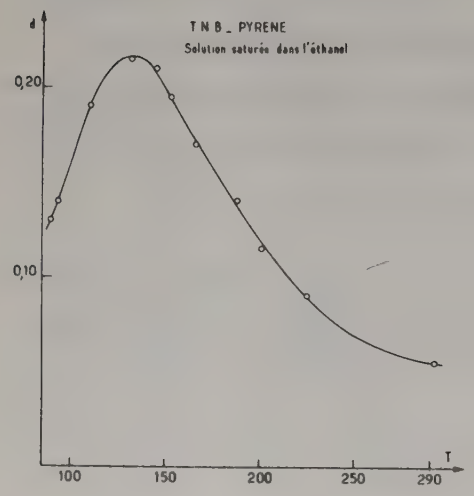


Figure III-6

Evolution de la densité optique du maximum de la bande CT du TNB-pyrène au cours du refroidissement de la solution saturée dans l'éthanol.

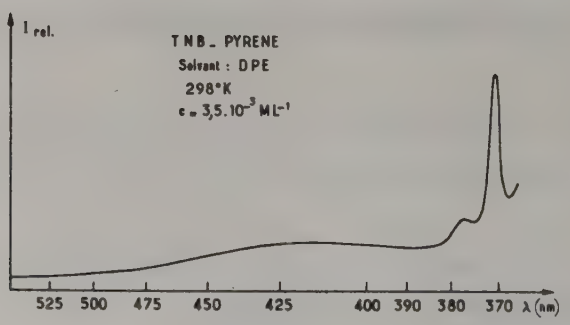


Figure III-5

Bande CT du TNB-pyrène en solution dans le DPE à 298°K

2) - A BASSE TEMPERATURE

Lorsqu'on soumet la solution de TNB-pyrène à un cycle thermique lent, on observe une évolution de la bande CT tout à fait comparable à celle déjà indiquée pour le TNB-anthracène :

a) - La bande CT reste toujours large et sans structure dans l'éther n-propylique, l'éthanol et lors du refroidissement des solutions dans l'isopropanol et le n-butanol.

Avec les solutions dans l'éther n-propylique, l'intensité de la bande CT croît constamment lorsque la température diminue mais la précipitation partielle de cristaux de complexe empêche la mesure précise de la densité optique; l'intensité de cette bande passe par un maximum dans l'éthanol (Fig.III-6) l'isopropanol et le n-butanol, pour les mêmes températures que dans le cas du TNB-anthracène (Tableau V).

b) - La bande CT devient structurée dès que l'on refroidit les solutions dans le MCP-MCH et lorsqu'on réchauffe des solutions dans l'isopropanol ou le n-butanol préalablement refroidies à 77°K (Fig.III-7).

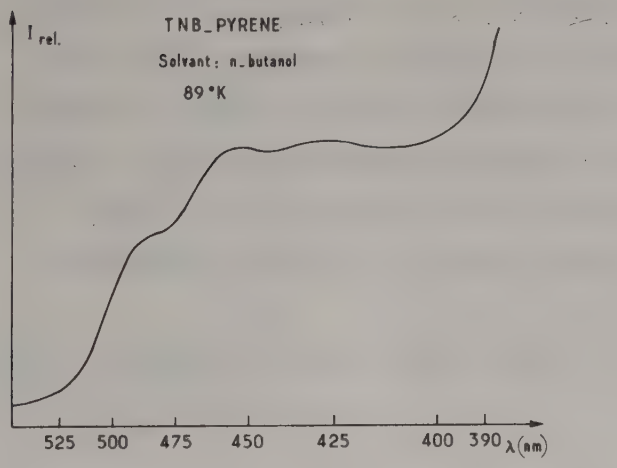


Figure III-7

Bande CT du TNB-pyrène en solution dans le n-butanol. Le solution a été refroidie puis réchauffée jusque vers 187°K et enfin ramenée à 89°K.

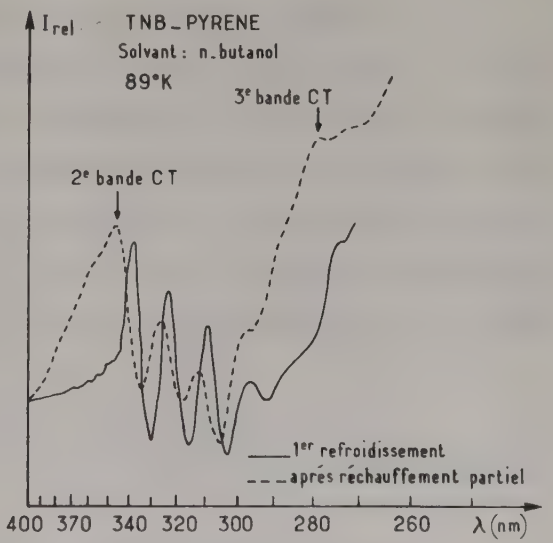


Figure III-8

Evolution du spectre UV du TNB-pyrène au cours du réchauffement de la solution dans le n-butanol préalablement refroidie.

L'apparition d'une structure s'explique comme pour l'anthracène par la formation de cristallites de complexe. Cette hypothèse semble confirmée par la présence dans le spectre d'absorption ultraviolet de deux autres bandes situées en 29.000 et 36.000 cm^{-1} (Fig.III-8), et attribuables à un transfert de charge (Tableau VIII).

TABLEAU VIII-TNB-PYRENE :

Nombres d'onde des pics de la bande d'absorption CT structurée à 89°K.

Solvants	n-butanol	isopropanol	MCP-MCH
$(\nu_{CT} \pm 100)\, cm^{-1}$	20.600	20.600	20.300
	22.000	22.000	21.800
	23.400	23.400	23.400
	29.000		
	36.000		

En effet, on retrouve bien trois bandes CT identiques dans le spectre d'absorption du cristal de TNB-pyrène publié par KURODA [8]. Les nombres d'onde indiqués pour les maximums respectifs des deux premières coïncident avec ceux que nous mesurons; quant à la troisième bande CT, assez nettement visible sur le spectre de KURODA, elle possède un maximum qu'on peut situer approximativement en 36.000 cm^{-1}. Les intensités relatives de ces trois bandes sont comparables à celles des bandes nouvelles que nous observons.

En ce qui concerne les bandes d'absorption propre du pyrène, on observe au cours du refroidissement :

1°/ - une augmentation de la finesse et de la hauteur de tous les pics, qui se traduit par un accroissement de la densité optique.

2°/ - un déplacement d'ensemble des pics de la bande ^1La vers les grandes longueurs d'onde, qui atteint environ 250 cm^{-1} à 89°K

3°/ - une absence de déplacement des pics de la bande ^1I_b

Les bandes d'absorption propre du pyrène ne sont pas influencées par les variations d'intensité de la première bande CT (bande de plus faible fréquence) lorsque celle-ci n'est pas structurée. Par contre, la présence des cristallites modifie profondément le spectre d'absorption propre du pyrène.

Remarque :

L'étude spectroscopique du comportement des solutions de pyrène seul dans les mêmes solvants a montré qu'on n'observe jamais de nouvelle bande qui soit caractéristique d'une auto-association. Il est donc peu probable que les bandes décelées avec le complexe TNB-pyrène soient attribuables à des dimères ou à des cristallites.

I-3 TNB-1,2-BENZANTHRACENE

INTRODUCTION

Ce complexe a déjà été étudié en solution par REID |10| puis par CZEKALLA |2|. Le spectre d'absorption obtenu par ce dernier, dans le mélange éther n-propylique-isopentane à 83°K, possède une bande CT large dont le maximum est en 446 nm (22.400 cm^{-1}).

On ne connaît pas la structure du cristal. A la température ordinaire, la bande CT de son spectre d'absorption présente un maximum en 450 nm (22.200 cm^{-1}) selon DEWAR |11| et 465 nm (21.500 cm^{-1}) selon CZEKALLA |12|.

Nous exposons maintenant notre étude des spectres des solutions.

RESULTATS ET DISCUSSION

1) - A LA TEMPERATURE ORDINAIRE

La seule bande CT observée est très large (Fig.III-9) et ne possède qu'un maximum, dont la fréquence varie avec le solvant (Tableau IX). Les bandes d'absorption correspondant aux transitions propres du 1,2-benzanthracène ne sont pas modifiées dans le complexe.

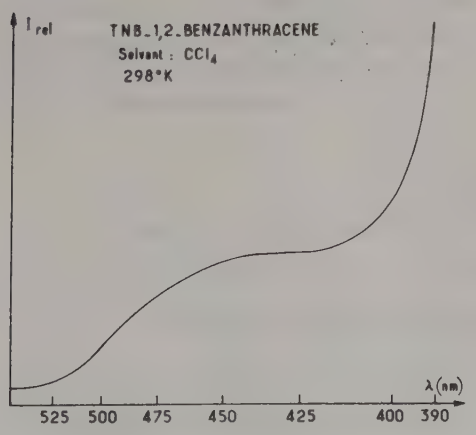


Figure III-9

Bande CT du complexe TNB-1,2-benzanthracène en solution dans CCl_4 à 298°K

TABLEAU IX : TNB-1,2-BENZANTHRACENE

Nombres d'onde du maximum de la bande CT dans différents solvants

Solvants	CCl_4	DPE	éther éthylique
$(\nu_{CT} \pm 100)\,cm^{-1}$	23 000	23 300	23 300

2) - A BASSE TEMPERATURE :

Lorsqu'on soumet les solutions de TNB-1,2-benzanthracène à un cycle thermique lent, la bande CT reste toujours large et jamais aucune structure n'a été mise en évidence; c'est la première différence importante avec les deux complexes précédents.

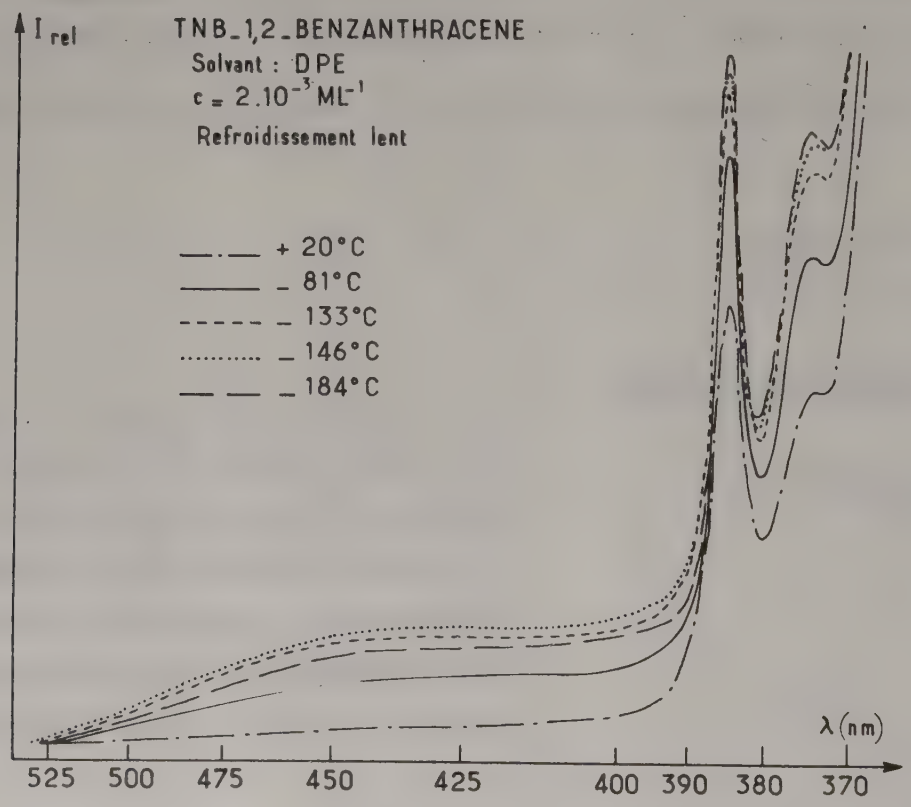


Figure III-10

Evolution de la densité optique du maximum de la bande CT du TNB-1,2-Benzanthracène au cours du refroidissement de la solution dans le DPE.

Le passage par un maximum de l'intensité de la bande CT s'observe non seulement dans les alcools, mais aussi dans l'éther n-propylique pur vers -140°C (Fig.III-10), ce qui ne se produisait pas avec l'anthracène et le pyrène. Au-delà de la température correspondant à la valeur maximale de l'intensité de la bande CT, celle-ci décroît assez peu dans l'éther n-propylique; par contre, dans le mélange éther n-propylique-12% n-propanol, cette intensité diminue pour reprendre à 89°K la même valeur qu'à la température ordinaire (Fig.III-11).

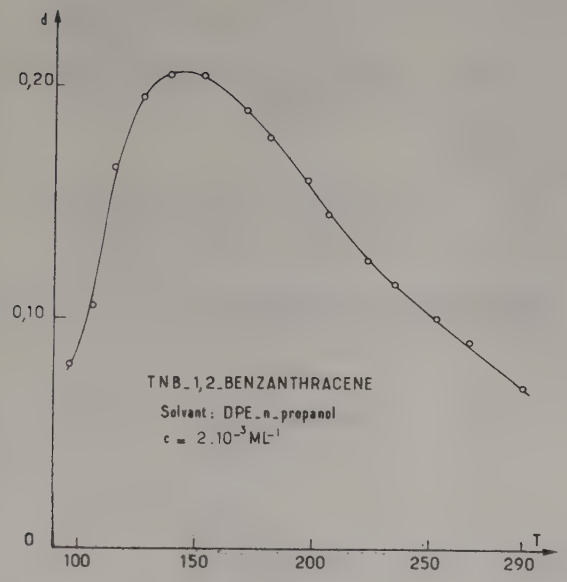


Figure III-11

Evolution de la densité optique du maximum de la bande CT du TNB 1,2-benzanthracène au cours du refroidissement de la solution dans le DPE-n-propanol.

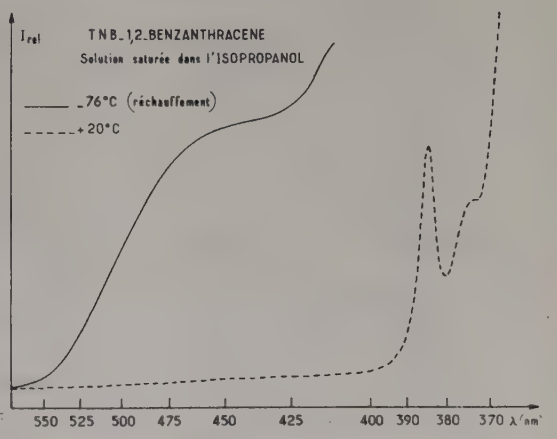


Figure III-12

Bande CT du complexe TNB-1,2-benzanthracène en solution dans l'isopropanol.

Dans l'isopropanol, la bande CT, très faible à 89°K, devient beaucoup plus intense au cours du réchauffement (Fig.III-12).

La faible solubilité du complexe dans le MCP-MCH ne nous a pas permis de déceler une bande CT quel que soit le traitement thermique. En effet, le refroidissement lent de la solution provoque la précipitation de cristaux

orange de complexe,confirmée par une diminution importante de l'intensité des pics d'absorption du 1,2-benzanthracène. Au cours du réchauffement qui suit, les modifications du spectre d'absorption suggèrent une auto-association des molécules de 1,2-benzanthracène (Fig.III-13).

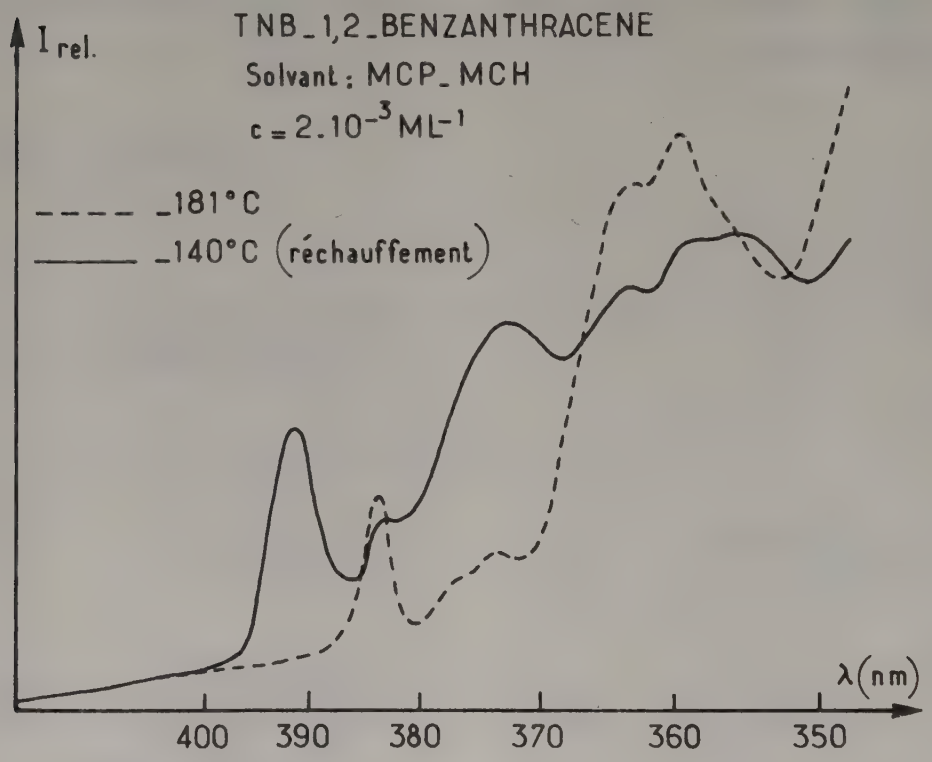


Figure III-13

Spectre d'absorption du complexe TNB-1,2-benzanthracène en solution dans le MCP-MCH à différentes températures.

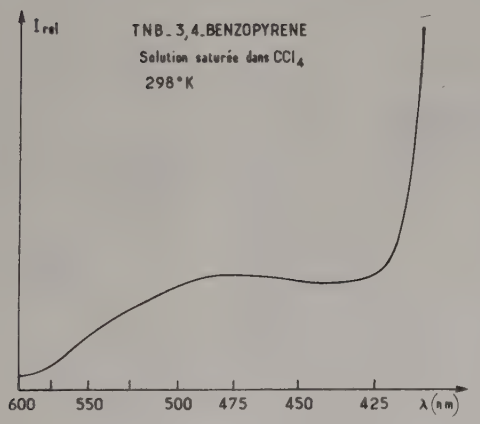
I-4 TNB-3,4 BENZOPYRENE

INTRODUCTION

Ce complexe n'a pas été étudié en solution et on ne connaît pas la structure du cristal. Cependant, DEWAR |11| signale dans le complexe à l'état de poudre cristalline à la température ordinaire une bande d'absorption CT dont le maximum se trouve en 480 nm.

RESULTATS ET DISCUSSION :

1) - A LA TEMPERATURE ORDINAIRE :



La bande CT est large et s'étend jusqu' à 590 nm (17.000 cm^{-1}) dans le tétrachlorure de carbone (Fig.III-14 et Tableau X).

Figure III-14

Bande CT du TNB-3,4-benzopyrène en solution saturée dans CCl_4 à 298°K.

TABLEAU X : TNB-3,4-BENZOPYRENE

Nombre d'onde du maximum de la bande d'absorption CT dans différents solvants à 298°K

Solvants	CCl_4	DPE	éther éthylique
$(\nu_{CT} \pm 100)\,cm^{-1}$	21 100	22 200	22 200

La faible intensité de la bande CT est une conséquence de la faible quantité de complexe en équilibre avec ses composants dans la solution : en effet, le complexe, très peu soluble, précipite dans une forte proportion à mesure qu'il se forme, même à la température ordinaire.

2) - A BASSE TEMPERATURE :

Lorsqu'on soumet la solution à un cycle thermique contrôlé (refroidissement et réchauffement), on est conduit à distinguer deux groupes de solutions, comme dans le cas de l'anthracène et du pyrène, selon l'évolution de la bande CT :

a) les solutions pour lesquelles la bande CT conserve le même aspect, quel que soit le traitement thermique subi : éther propylique normal, mélange DPE-n-propanol. Dans l'éther n-propylique, l'intensité de la bande CT croît constamment lorsqu'on abaisse la température de + 20°C à -184°C. Par contre, dans le mélange DPE-n-propanol, la bande CT commence par croître lorsqu'on refroidit la solution, passe par un maximum vers -125°C et

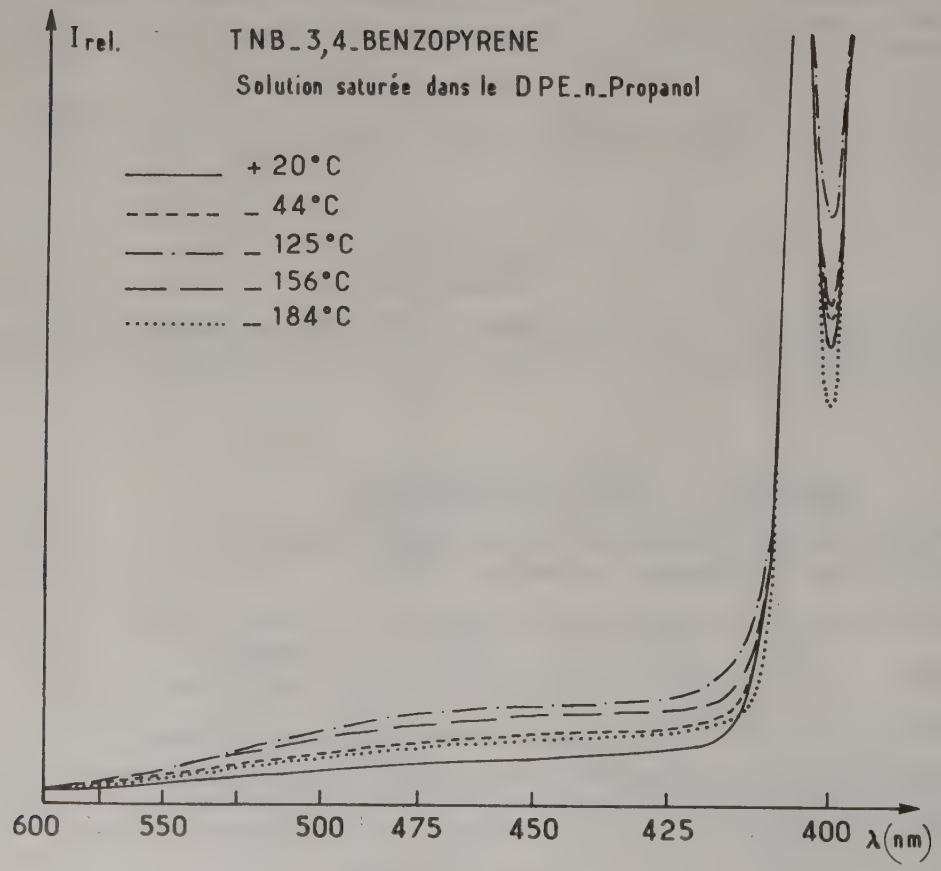


Figure III-15

Evolution de la bande CT du TNB-3,4-benzopyrène au cours du refroidissement de la solution dans le mélange DPE-n-propanol

retrouve à -184°C la même intensité qu'à 20°C (Fig.III-15). Au cours du réchauffement lent qui suit le refroidissement précédent, on observe vers -130°C le passage de l'intensité par un maximum. La précipitation de cristaux rouges de complexe n'empêche pas l'observation du phénomène.

L'intensité et la position des pics vibrationnels de la bande ^1Lb du 3,4-benzopyrène ne sont pas modifiées par la formation du complexe.

b) - Les solutions pour lesquelles la bande CT devient faiblement structurée :

- avec l'isopropanol ou le butanol normal, la bande CT reste faible lorsqu'on atteint -184°C. Au cours du réchauffement lent qui suit le refroidissement, il apparaît une bande CT intense où se devine une structure assez peu accusée, devenant un peu plus nette lorsqu'on refroidit de nouveau rapidement la solution jusqu'à -134°C (Fig.III-16).

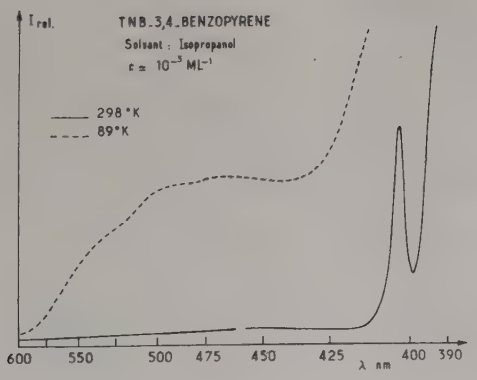


Figure III-16

Bande CT du TNB-3,4-benzopyrène en solution dans l'isopropanol. La solution a été refroidie jusqu'à 89°K puis réchauffée jusque vers 187°K et enfin ramenée à 89°K.

Les pics sont situés à 18.700, 20.000 et 21.400 cm^{-1} dans l'isopropanol, à 18 700, 20 200 et 21 700 dans le n-butanol.

On doit noter que la bande ^1La du spectre du 3,4-benzopyrène est profondémen modifiée en même temps qu'apparaît la bande CT. L'existence d'un épaulement en 410 nm et l'allure du spectre suggèrent la formation d'un dimère (ou de cristallites) du 3,4-benzopyrène en compétition avec le complexe.

- avec le méthyl-3 pentane, la formation des espèces associées devient prépondérante dès le refroidissement de la solution, de sorte que la bande CT reste faible; il est donc difficile de mettre en évidence une structure dans ce cas.

I-5 TNB-NAPHTALENE ET TNB-PHENANTHRENE

INTRODUCTION

La structure du TNB-naphtalène à l'état solide a été étudiée par WALLWORK |13|, qui a mis en évidence un empilement alterné des molécules de TNB et de naphtalène suivant un axe et précisé l'orientation relative des deux molécules et leur distance le long de l'axe (3,49 Å). D'autre part, BRIEGLEB |14| a évalué à 0,69 D le moment dipolaire du complexe.

Par contre, on ne connaît pas la structure du TNB-phénanthrène à l'état solide, ni son moment dipolaire.

Nous avons rassemblé dans les Tableaux XI et XII les résultats des mesures d'absorption effectuées sur les solutions et les cristaux par différents auteurs, respectivement pour le TNB-naphtalène et le TNB-phénanthrène.

TABLEAU XI : TNB-NAPHTALENE

Solvants	Température °C	ν_{CT} cm^{-1}	ε_m	K $l.mole^{-1}$	ΔH $Kcal.mole^{-1}$	Références
CCl_4	20	27 000	1440	4,00	-4,1	|14|
$CHCl_3$	25	27 400	1365		-2,2	|1|
n-heptane	20	27 800	1330		-4,26	|16|
DPE-isopentane 3/1	-190	26 500				|15|
cristal	20	27 500				|11,12|

TABLEAU XII : TNB-PHENANTHRENE

Solvants	Température °C	ν_{CT} cm^{-1}	ε_m	ΔH $kcal.mole^{-1}$	Références
CCl_4	20	27 600	1375		|14|
$CHCl_3$	25	27 000	1873	-2,63	|1 |
DPE-isopentane 3/1	-190	26 800			|15|
cristal	20	26 600			|11|
cristal	20	25 500			|12|

RESULTATS ET DISCUSSION

La bande CT de plus faible énergie de ces complexes occupe un domaine spectral dans lequel l'absorption propre du TNB n'est pas négligeable. Nous avons donc introduit dans le compartiment de référence du spectrophotomètre une cuve contenant une solution de TNB de concentration identique à celle du TNB dans la solution de complexe.

1) - A LA TEMPERATURE ORDINAIRE :

La bande CT observée dans les différents solvants (Tableau XIII) est toujours large et s'étend jusque vers 425 nm (Fig.III-17).

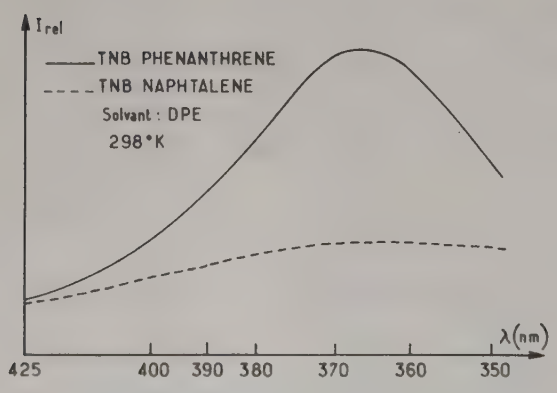


Figure III-17

Bande CT des complexes TNB-naphtalène et TNB-phénanthrène en solution.

TABLEAU XIII

Nombre d'onde en cm^{-1} du maximum de la bande d'absorption CT à 298°K ($\pm$ 100 cm^{-1})

Solvants	CCl_4	DPE	éther éthylique
TNB-naphtalène	27 000	27 500	27 150
TNB-phénanthrène	26 400	27 300	26 700

2) - A BASSE TEMPERATURE

Les constantes d'association sont faibles (environ 1,2 litre.mole^{-1} en prenant comme valeur moyenne du coefficient d'extinction 1380). Pour accroître la proportion de complexe, nous avons utilisé un excès de donneur, plus soluble que le TNB.

Pour les solutions dans le DPE, l'intensité de la bande CT, faible à la température ordinaire, croît très rapidement lorsqu'on abaisse la température jusqu'à 89°K et décroît lors du réchauffement. Les enthalpies de formation de ces complexes ont donc dans ce solvant des valeurs relativement importantes, estimées à -2,9kcal.mole^{-1} pour le TNB-naphtalène et -3,5 k.cal mole^{-1} pour le TNB-phénanthrène.

Lorsqu'on soumet les solutions de ces complexes dans l'isopropanol à un cycle thermique, la bande CT restée faible à la fin du refroidissement, devient beaucoup plus intense au cours du réchauffement. Elle présente un seul maximum en 370 nm et ne se structure pas lors d'un nouveau refroidissement.

RESUME DE L'ABSORPTION DES COMPLEXES TNB-CARBURES

L'étude des solutions de complexes formés entre le TNB et six carbures aromatiques donneurs (anthracène, pyrène, 1,2-benzanthracène, 3,4-benzopyrène, naphtalène et phénanthrène) nous conduit aux remarques suivantes :

1) - Pour un même carbure, la fréquence du maximum de la bande CT varie avec le solvant. Il faut donc admettre que les niveaux d'énergie du complexe, aussi bien à l'état fondamental qu'à l'état excité, dépendent beaucoup du solvant.

Les mesures dans un même solvant font apparaître une relation linéaire entre l'énergie de la bande CT et le potentiel d'ionisation du donneur (Fig. III-18 et Tableau XIV), en bon accord avec la relation empirique (16) :

$h\nu_{CT} = p\ I_D - q$ (1ère partie page 14)

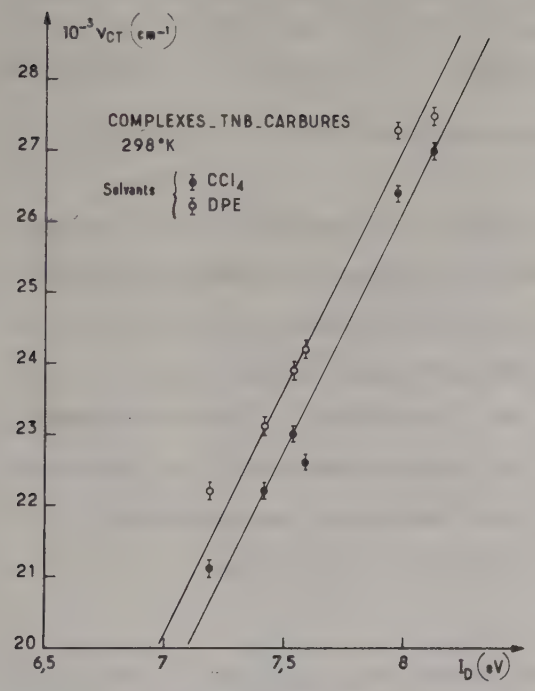


Figure III-18

Relation entre l'énergie CT et le potentiel d'ionisation du donneur (†).

Les courbes obtenues sont des droites qui ont respectivement pour équation:

$h\nu_{CT}(CCl_4) = 0{,}85\ I_D - 3{,}42$

$h\nu_{CT}(DPE) = 0{,}85\ I_D - 3{,}53$

$h\nu_{CT}(\text{isopropanol}) = 0{,}66\ I_D - 1{,}97$

les énergies étant exprimées en électrons-volts.

Nous essaierons plus loin d'interpréter ces résultats.

(†) Chaque potentiel d'ionisation est la moyenne des différentes valeurs expérimentales citées par J.B. BIRKS [18].

TABLEAU XIV

Potentiels d'ionisation des donneurs et nombres d'onde en cm^{-1} du maximum de la bande d'absorption CT

Donneurs	Naphtalène	Phénanthrène	Pyrène	1,2-Benzanthracène	Anthracène	3,4-benzopyrène
I_D(eV)	8,12	7,97	7,59	7,54	7,42	7,19
ν_{CT} CCl_4 298°K	27 000	26 400	22 600	23 000	22 200	21 100
ν_{CT} DPE 298°K	27 500	27 300	24 200	23 900	23 100	22 200
ν_{CT} isopropanol 89°K	27 000	27 000	24 200	24 000	23 300	22 000
ν_{CT} DPE 89°K	26 300	26 500	23 700	23 400	22 500	20 600

2) - La variation de température de 298 à 89°K produit sur la bande CT de tous ces complexes un décalage bathochrome qui, pour les solutions dans le DPE, est d'environ 700 cm^{-1} (Tableau XIV). On observe aussi cet effet de la température sur certaines bandes d'absorption des carbures (bande ^1La de l'anthracène déplacée par exemple de 250 cm^{-1}) et on l'attribue à l'accroissement de la constante diélectrique du solvant quand sa densité augmente. Le déplacement bathochrome de la bande CT est beaucoup plus important, probablement à cause du caractère nettement polaire de l'état excité du complexe.

3) - Notre étude systématique de l'évolution des spectres d'absorption avec la température a permis de mettre en évidence la formation de cristallites de complexe en milieu vitreux. Le profil des bandes structurées avec les fréquences des sous-maximums un peu décalées se retrouve dans les spectres des monocristaux publiés par d'autres auteurs; nous attribuons les faibles différences de fréquence à un effet de solvant.

4) - L'apparition de cristallites au cours du refroidissement met en relief le caractère non-rigide des solvants vitreux, même au-delà du point de fusion. La diffusion des molécules de soluté se poursuit pratiquement jusqu'à la température du point de transition vitreuse des solvants, assez proche de 89°K pour la plupart d'entre eux. Le complexe continue à se former (ou à se dissocier), mais l'état d'équilibre $D + A \rightleftarrows DA$ n'est plus atteint lorsque la viscosité de la solution, devenant trop grande, ralentit la vitesse des réactions.

5) - Enfin, nous avons vu qu'un autre facteur important du déplacement de l'équilibre est la compétition d'interactions telles que l'auto-association et la solvatation du donneur ou de l'accepteur. La formation d'espèces auto-associées peut ne pas être négligeable même si la concentration des composants du complexe est relativement faible. Quant à la solvatation, liée essentiellement à la nature chimique du solvant, elle met en jeu soit ses propriétés de donneur ou d'accepteur, soit même son aptitude à s'auto-associer (par liaison hydrogène dans le cas des alcools par exemple).

CHAPITRE II

L'ACCEPTEUR EST L'ANHYDRIDE TETRACHLOROPHTALIQUE

A la température ordinaire, le tétrachlorure de carbone et le chloroforme ont été les seuls solvants employés pour étudier l'absorption de ces complexes. Pour un même donneur et un même solvant, les quelques valeurs mesurées de la constante d'équilibre et du coefficient d'extinction molaire sont supérieures à celles que l'on trouve avec l'accepteur TNB, ce qui est en accord avec le caractère d'accepteur plus faible du TCPA, d'affinité électronique 0,5 eV. Il existe une relation linéaire entre le potentiel d'ionisation du donneur et l'énergie de la bande CT de certains de ces complexes en solution dans le tétrachlorure de carbone.

Les expériences avec les solutions dans les mélanges binaires déjà cités pour les complexes du TNB ont été réalisées uniquement à la température de l'azote liquide, ce qui accroît notablement la constante d'association.

Quelques-uns de ces complexes ont fait l'objet d'études à l'état de poudre cristalline, mais jamais sous la forme de monocristaux, dont on ne

connaît pas les structures.

Comme pour le TNB, les recherches antérieures ne soulignent pas assez l'influence du solvant et de la température sur l'équilibre de formation du complexe en solution. C'est pourquoi, nous avons entrepris une étude systématique de l'évolution avec la température des spectres d'absorption des complexes du TCPA avec les six carbures déjà cités et dans les même solvants. Le plan suivi est le même qu'au chapître précédent; pour chaque complexe, après une courte introduction, nous étudions le spectre d'absorption dans les différents solvants à la température ordinaire, puis son évolution avec la température et enfin nous discutons les résultats.

II-1 TCPA - ANTHRACENE

INTRODUCTION

En 1960, CHOWDHURY et BASU |17| montrent que les fréquences du maximum des bandes CT des complexes de TCPA avec l'anthracène, le pyrène, le naphtalène et le phénanthrène en solution dans le tétrachlorure de carbone à la température ordinaire vérifient la relation déduite de la théorie de MULLIKEN (page 9) :

$$h\nu_{CT} = I_D - E_A - \Delta$$

Cette relation linéaire entre la fréquence ν_{CT} et le potentiel d'ionisation I_D du donneur implique une valeur constante du terme Δ que la seule hypothèse du transfert de charge ne suffit pas à expliquer. De plus, l'application de la méthode de BENESI-HILDEBRAND conduit ces auteurs à des valeurs de la constante d'équilibre assez différentes selon le donneur. Ces résultats leur suggèrent l'existence dans ces complexes de forces autres que les forces CT.

Afin d'accroître la proportion de complexe, CZEKALLA et coll. |2, 14| étudient, à la température de l'azote liquide, les solutions dans des mélanges vitreux comme le DPE-MCH 4/1 ou le DPE-isopentane 3/1.

Grâce à une série de mesures effectuées toutes à 83°K sur des solutions de concentrations différentes, ils montrent que la constante d'équilibre est voisine de 910 LM^{-1} à cette température, ce qui correspond à un taux d'association $\alpha = 0,4$ pour une concentration initiale des composants de 10^{-3} ML^{-1}. La seule bande CT observée a son maximum en 426 nm.

Ces mêmes auteurs remarquent que les bandes d'absorption propre de l'anthracène et du TCPA sont peu modifiées dans le complexe. En particu-

lier, la bande $B_{2u} \leftrightarrow A_{1g}$ de grande longueur d'onde de l'anthracène est pratiquement inchangée en intensité et en position dans le complexe; seule sa structure fine devient moins nette.

La structure du complexe à l'état cristallisé n'est pas connue. La large bande d'absorption CT obtenue par une méthode de réflexion à la température ordinaire possède un maximum en 435 nm |11|.

Comme avec le précédent accepteur, nous avons étudié plus particulièrement les effets de solvant et de température sur le complexe en solution.

RESULTATS ET DISCUSSION :

La bande CT et la bande ^1L_a de l'anthracène sont encore nettement distinctes bien que l'écart entre les énergies des transitions correspondantes soit plus faible que dans le cas du TNB-anthracène (Tableau XV).

TABLEAU XV : TCPA-ANTHRACENE

nombres d'onde du maximum de la bande d'absorption CT à 298°K

Solvant	CCl_4	DPE	éther éthylique	MCP-MCH
$(\nu_{CT} \pm 100)cm^{-1}$	23 000	23 900	23 800	23 000

Pour un même solvant, ces fréquences sont supérieures à celles que nous avons observées avec l'accepteur TNB. Quel que soit le solvant, la différence de ces deux fréquences est pratiquement constante et égale à 800 cm^{-1} soit 0,1 eV.

L'étude du refroidissement des solutions conduit à distinguer :

A/ - Les solutions dans lesquelles il apparaît, au cours du refroidissement, uniquement la bande CT.

a) - Dans le DPE, l'évolution du spectre dépend de la concentration initiale des composants :

- pour une concentration inférieure à 10^{-3} ML^{-1}, la bande CT n'est pas décelable;
- pour une concentration comprise entre 10^{-3} et 4.10^{-3} ML^{-1}, l'intensité de la bande CT, faible à 298°K, croît fortement lorsque la température diminue, devient maximale à 89°K et décroît lors du réchauffement (Fig.III-19);
- pour une solution saturée en TCPA (de concentration voisine de 5.10^{-3} ML^{-1}), l'évolution de la bande CT est la même que dans le cas précédent au cours du refroidissement; par contre, lors du réchauffement, il apparaît vers 151°K (-122°C) une autre bande qui a son maximum en 396 nm (Fig.III-20). L'intensité de cette nouvelle bande augmente, passe par un maximum à 167°K (-106°C) mais ne s'annule pas lorsque la température atteint 298°K. Cette bande, déjà rencontrée pour les solutions du TNB-anthracène dans le MCP-MCH (remarque page 50 et Fig.III-4) indique la présence de cristallites d'anthracène [7] ; ceux-ci créent une diffusion de la lumière (effet TYNDALL) qui se traduit par la superposition au spectre précédent d'une absorption continue plus intense vers le "bleu".

b) - dans l'éther éthylique, la bande CT décroît rapidement lorsque la température diminue jusqu'à 113°K (-110°C). A cette température le précipité jaune de complexe qui se forme empêche toute mesure ultérieure; il ne se dissout lors du réchauffement qu'au voisinage de 273°K.

c) - dans le mélange DPE-12% n-propanol, l'intensité de la bande CT, plus faible que dans le DPE pur, augmente constamment lorsqu'on

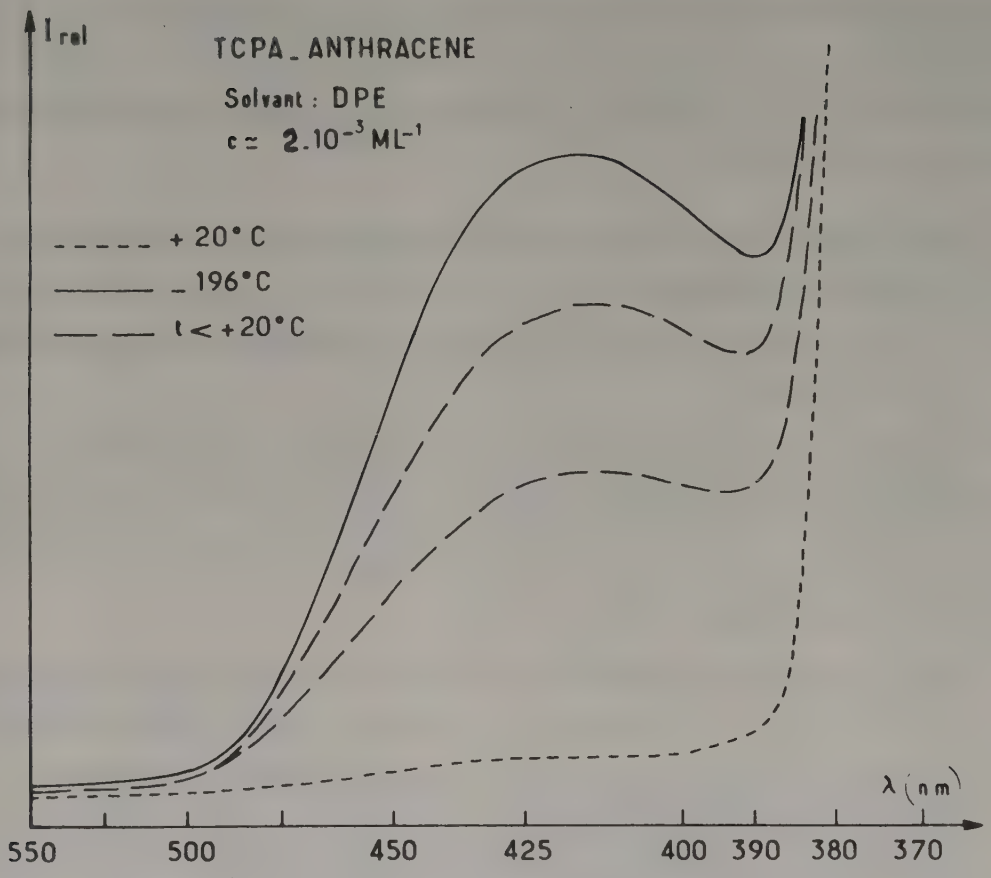


Fig. III-19

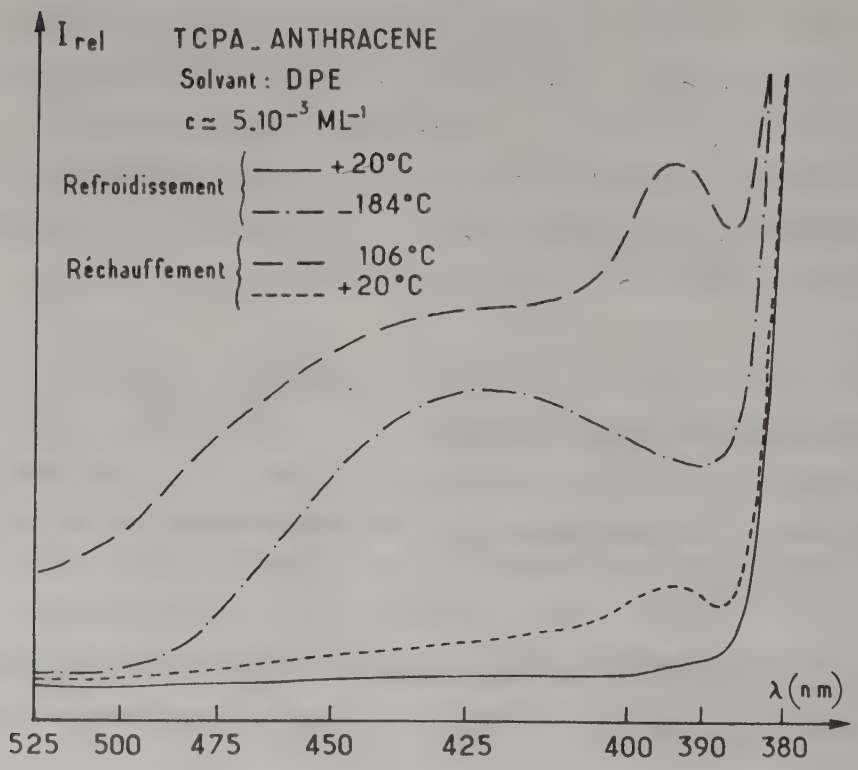


Fig. III-20

abaisse la température jusqu'à 89°K. On n'observe donc pas de passage de l'intensité par un maximum comme dans le cas de la solution de TNB-anthracène dans le même solvant.

B/ - Les solutions dans lesquelles, en plus de la bande CT, une bande supplémentaire apparaît dès le refroidissement :

a) - dans le MCH :

pour des concentrations initiales des composants supérieurs à 10^{-4} ML^{-1}, on observe d'abord une forte croissance de la bande CT, puis l'apparition de la bande caractéristique de l'auto-association des molécules d'anthracène à l'état de dimères et de cristallites.

L'influence de la température et de la concentration sur des solutions d'anthracène seul dans le MCP-MCH a été étudiée en détail au laboratoire [7] et nous n'insisterons pas davantage. Nous remarquons cependant que la proportion de complexe cesse de croître dès que se manifeste l'auto-association.

- pour des solutions de concentrations inférieure à 10^{-4} ML^{-1}, seul le complexe se forme mais la bande CT reste très faible.

b) - dans le MCP-MCH on distingue deux cas suivant la concentration initiale c des composants :

- $c < 1{,}5.10^{-4} ML^{-1}$: aucune bande nouvelle n'apparaît, ni au refroidissement, ni au réchauffement.

- $c \geqslant 1{,}5.\ 10^{-4}\ ML^{-1}$: la bande des dimères de l'anthracène apparaît dès le refroidissement et son intensité croît fortement, alors que la bande CT reste toujours extrêmement faible (Fig.III-21).

Le phénomène prépondérant est donc, dans ce cas, l'auto-association de l'anthracène et non la formation du complexe.

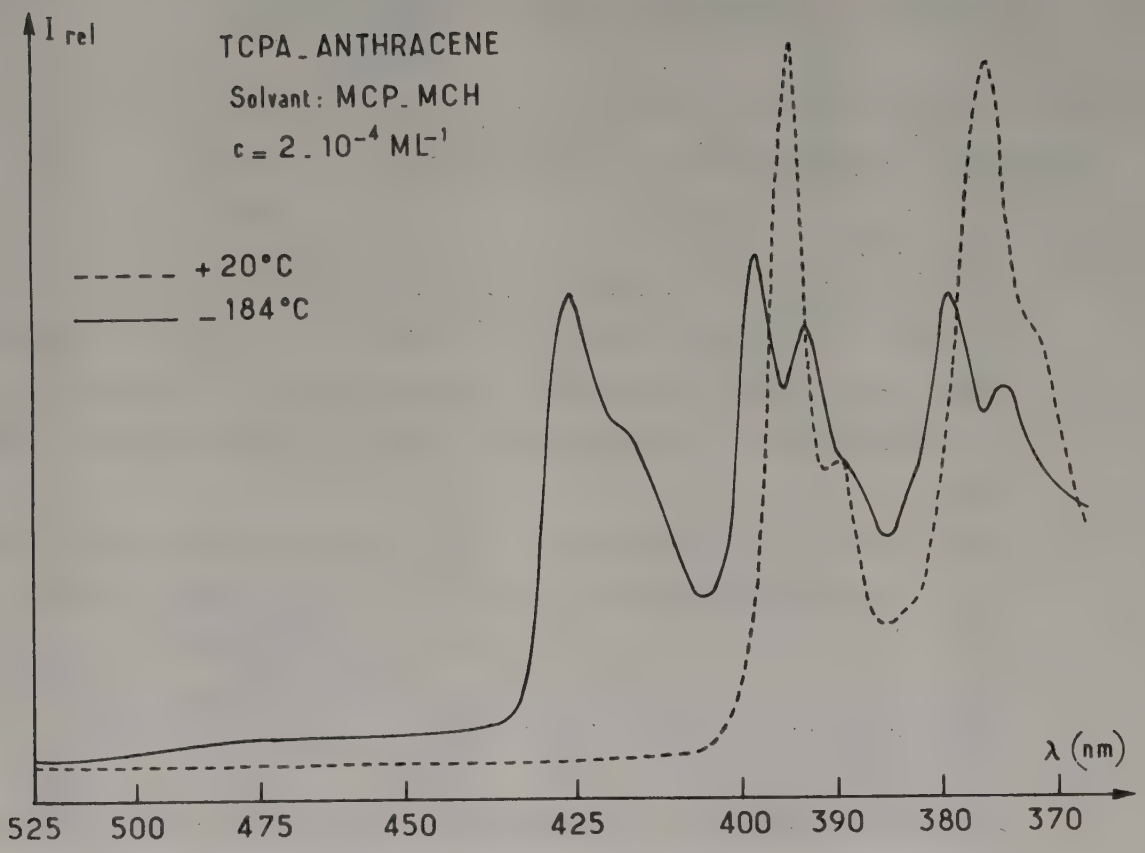


Figure III-21

Evolution avec la température du spectre d'absorption du complexe TCPA-anthracène en solution dans le MCP-MCH

c) - Les solutions dans lesquelles la bande CT n'apparaît pas : en refroidissement des solutions dans l'isopropanol et l'éthaniol, mêmes saturées, on n'observe pas de bande CT. Le réchauffement provoque seulement la formation de cristallites et d'anthracène.

De même, on n'observe pas de bande CT dans les solutions dans le le mélange éther éthylique-éthanol 1/1, mais il apparaît dès le refroidissement une bande dont le maximum est voisin de 390 nm.

Nous donnons dans le Tableau XVI les enthalpies de formation du TCPA-anthracène à la température ordinaire, ainsi que les coefficients a et b de la fonction d'onde ψ_N de l'état fondamental du complexe calculés à partir de la relation approchée déjà vue (page 10).

TABLEAU XVI

Solvants	ΔH kcal.mole^{-1}	a	b	$\frac{100\ b^2}{a^2+ b^2}$
DPE	-1,70	0,973	0,153	2,42
éther éthylique	-1,84	0,971	0,159	2,63

II-2 TCPA-PYRENE

INTRODUCTION

CHOWDHURY et BASU |17| indiquent pour la bande CT de ce complexe en solution dans le tétrachlorure de carbone un maximum en 425 nm, un coefficient d'extinction molaire ε = 800 et une constante d'association K = 10 ML^{-1} à la température ordinaire.

RESULTATS DE NOTRE ETUDE

La faible solubilité du complexe dans nos solvants ne permet pas de faire des mesures d'absorption quantitatives. En effet, dès la température ordinaire, le complexe précipite dans une forte proportion à mesure qu'il se forme; il faut alors filtrer les solutions, qui ne contiennent plus qu'une faible concentration des composants et par conséquent de complexe.

Dans le DPE, la saturation est atteinte pour une concentration initiale des composants égale à 2.10^{-3} ML^{-1}. De plus, au cours du refroidissement, le complexe précipite sous forme d'une poudre jaune dont une partie tombe au fond de la cellule, l'autre restant en suspension dans la solution et empêchant toute mesure d'absorption. A la température ordinaire, la bande CT est très large et a son maximum en 408 nm. (Fig.III-22).

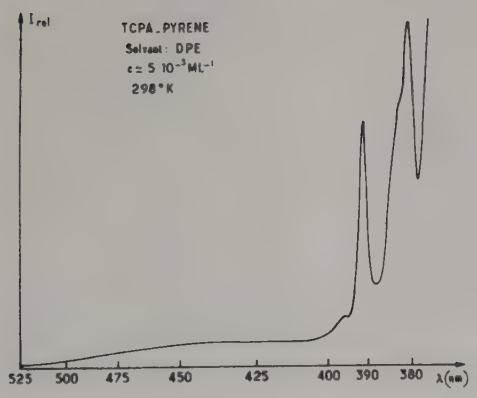


Figure III-22.

Dans l'isopropanol, la solution est déjà saturée en complexe lorsque la concentration des composants atteint 10^{-3} ML^{-1}. Nous n'avons pas pu déceler de bande CT dans ces conditions.

II-3 TCPA-1,2-BENZANTHRACENE

INTRODUCTION

CZEKALLA et coll. |14,11| situent le maximum de la bande CT en 422 nm pour la solution dans le mélange vitreux DPE-isopentane à -190°C, et en 435 nm pour le complexe à l'état cristallisé à la température ordinaire.

RESULTATS DE NOTRE ETUDE

Dans le DPE, la bande CT apparaît juste au-delà du pic à 384 nm de la bande ^1L_b du 1,2-benzanthracène et s'étend jusque vers 525 nm, avec un maximum en 410 nm (Fig.III-23). Son intensité est très faible à la température ordinaire, ce qui nécessite l'emploi de solutions d'assez forte concentration, au moins égale à 2.10^{-3} ML^{-1}. Elle augmente lorsqu'on refroidit la solution jusqu'à 89°K et décroît au cours du réchauffement lent qui suit le refroidissement précédent.

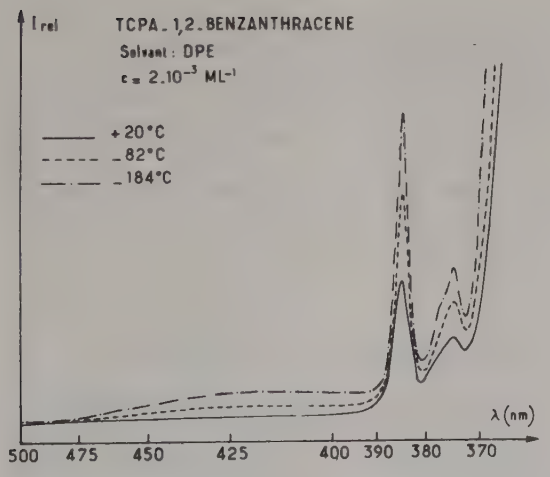


Figure III-23

Nous évaluons l'enthalpie de formation de ce complexe dans ce solvant à la température ordinaire à -1,80 kcal.mole^{-1}.

II-4 TCPA-3,4-BENZOPYRENE, TCPA-NAPHTALENE ET TCPA-PHENANTHRENE

INTRODUCTION

Nous n'avons jamais rencontré aucune étude concernant le complexe TCPA-3,4-benzopyrène.

Les études thermodynamiques effectuées à la température ordinaire et basées sur la méthode de BENESI-HILDEBRAND |15,17| montrent que la constante d'association, le coefficient d'extinction molaire (≃ 1000) et l'enthalpie de formation du complexe TCPA-naphtalène dépendent fortement du solvant. Le maximum de la bande CT est en 354 nm pour la solution dans le tétrachlorure de carbone à 20°C, en 360 nm pour la solution dans le mélange vitreux DPE-isopentane 3/1 à -190°C. L'absorption du complexe à l'état solide, observée par une méthode de réflexion, se manifeste par une bande large avec un maximum en 364 nm.

La bande CT du TCPA-phénanthrène en solution dans le tétrachlorure de carbone à la température ordinaire a son maximum en 368 nm. CHOWDHURY et BASU |17| attribuent à la constante d'association et au coefficient d'extinction molaire les valeurs suivantes :

$$K = 7{,}29\ ML^{-1} \qquad \varepsilon m = 714$$

A 190°C, le maximum de la bande CT de ce complexe en solution dans le mélange DPE-isopentane 1/1 est en 351 nm |14|. Lorsque le complexe est à l'état cristallisé, sa bande d'absorption CT est très nettement déplacée vers le "rouge" puisqu'on observe son maximum en 385 nm à la température ordinaire |11|.

Les expériences n'ayant pu être très nombreuses, nous avons été amené à grouper nos études des complexes avec ces trois donneurs.

RESULTATS ET DISCUSSION :

Lorsqu'on dissout du 3,4-benzopyrène et du TCPA dans les solvants que nous utilisons, le complexe se forme mais précipite immédiatement. Par suite, la concentration du complexe dans la solution est toujours très faible et ne permet pas de mettre en évidence la bande CT par des mesures spectroscopiques.

On peut cependant prévoir, si l'on admet que les fréquences du maximum de la bande CT de cette série de complexes de TCPA varient linéairement en fonction du potentiel d'ionisation du donneur, que la fréquence CT du TCPA-3,4-benzopyrène sera voisine de 20 700 cm^{-1} (483 nm) dans le tétrachlorure de carbone et de 21 600 cm^{-1} (463 cm^{-1}) dans le DPE.

Pour les complexes de TCPA avec le naphtalène et le phénanthrène, nous avons simplement étudié l'évolution du spectre ultra-violet dans le DPE.

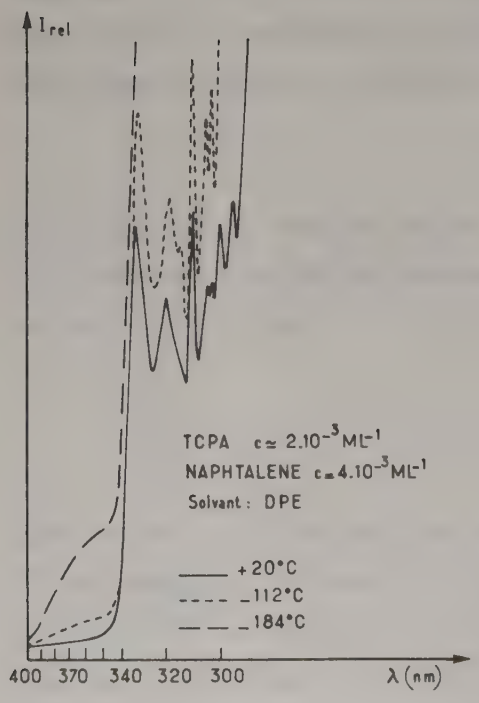


Figure III-24

Dans le cas du TCPA-naphtalène, nous avons dû utiliser des solutions de concentration assez élevée en naphtalène et saturées en TCPA, ce qui laisse supposer que la constante d'association K et le coefficient d'extinction molaire ε_m ont des valeurs faibles. L'intensité de la bande CT, très faible à la température ordinaire, croît constamment lorsqu'on diminue lentement la température de 298 à 89°K, puis décroît au cours du réchauffement de la solution (Fig.III-24), son maximum est voisin de 345 nm. L'enthalpie de formation du complexe dans le DPE est égale à -1,80 $kcal.mole^{-1}$ à la température ordinaire. Les seules modifications observées pour la bande ^1L_b du naphtalène sont les ef-

fets habituels de l'abaissement de température, c'est-à-dire, un affinement des pics et une exaltation de leur intensité. Les niveaux vibrationnels de la première transition $S \rightarrow S^*$ du naphtalène sont donc pratiquement inchangés dans le complexe.

En ce qui concerne le TCPA-phénanthrène, les expériences effectuées avec les solutions dans le DPE montrent que la bande CT et la bande ^1L_b du phénanthrène se recouvrent partiellement, davantage encore que dans le cas du complexe précédent. Le maximum de la bande CT est donc très proche du dernier pic à 346 nm de la bande ^1L_b : par extrapolation, on évalue approximativement sa position à 355 nm.

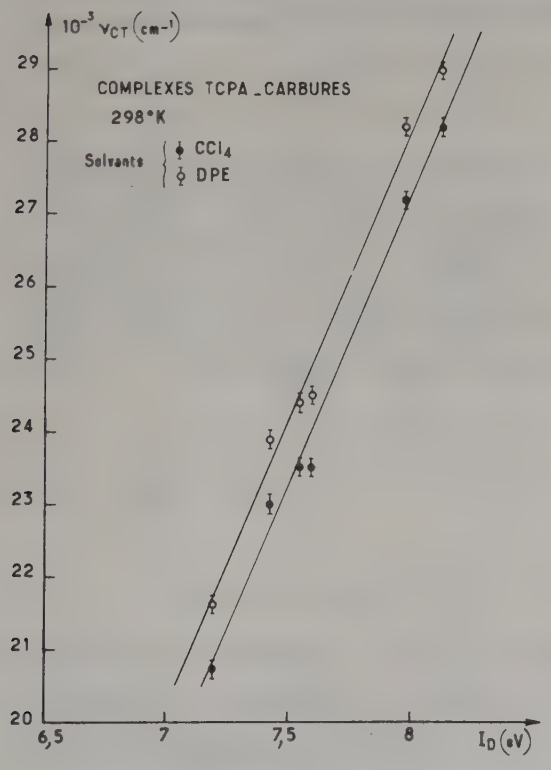
Lorsqu'on abaisse lentement la température de la solution de 298 à 89°K, l'intensité de la bande CT augmente régulièrement. Elle diminue ensuite au cours du réchauffement et retrouve à 298°K sa valeur initiale. Le comportement de la bande ^1L_b du phénanthrène est analogue à celui observé pour la bande correspondante du naphtalène.

RESUME DE L'ABSORPTION DES COMPLEXES TCPA-CARBURES

Les mesures effectuées sur les complexes du TCPA en solution font apparaître les résultats suivants :

1) - Comme pour les complexes du TNB, la fréquence du maximum de la bande CT d'un complexe donné varie avec le solvant, ce qui montre l'influence importante de celui-ci sur l'énergie de la transition CT.

De même, dans un solvant donné, l'énergie de la bande CT est une fonction linéaire du potentiel d'ionisation du donneur (Fig.III-25 et Tableau XVII).



Les droites obtenues dans le tétrachlorure de carbone et dans le DPE ont respectivement pour équation :

$$h\nu_{CT}(CCl_4) = I_D - 4{,}60$$

$$h\nu_{CT}(DPE) = I_D - 4{,}48$$

2) - Par contre, avec cet accepteur, on n'observe pas de cristallites de complexe, mais seulement sa précipitation sous forme de cristaux.

Figure III-25

Relation entre l'énergie CT et le potentiel d'ionisation du donneur

TABLEAU XVII

Nombres d'onde en cm^{-1} du maximum de la bande d'absorption CT à 298°K

Donneurs	Naphtalène	Phénanthrène	Pyrène	1,2-benzanthracène	Anthracène	3,4-benzopyrène
$\nu_{CT}(CCl_4)$	28 200	27 200	23 500	23 600	23 000	20 700
ν_{CT}(DPE)	29 000	28 200	24 500	24 400	23 900	21 600

3) - Les modifications spectrales observées montrent que la diffusion des molécules de soluté persiste tant que la solution n'a pas atteint l'état vitreux proprement dit. Cependant, à très basse température, la viscosité devient telle que l'équilibre thermodynamique de formation du complexe est très long à s'établir.

4) - Enfin, la formation des complexes est parfois concurrencée comme dans le cas du TNB, par l'existence d'autres équilibres, du type formation de dimères ou de micro-agrégats du donneur. Par contre, l'absence de passage de l'intensité de la bande CT par un maximum suggère que l'influence de la solvatation de l'accepteur n'est plus maintenant aussi importante.

CONCLUSION DE LA TROISIEME PARTIE

Nous nous sommes intéressé aux spectres d'absorption des complexes entre les accepteurs TNB et TCPA et quelques carbures aromatiques dans différents solvants et en faisant varier la température.

Dans un solvant donné à une même température il existe une relation linéaire entre l'énergie de la bande d'absorption CT et le potentiel d'ionisation du donneur, conformément aux prévisions de MULLIKEN pour les complexes faibles. La pente de la droite varie avec l'accepteur: égale à un pour le TCPA, inférieure à un pour le TNB. MULLIKEN a d'abord interprêté la pente inférieure à l'unité comme une preuve de l'importance de l'énergie de résonance CT, représentée par le terme $\frac{C_1}{I_D - C_1}$ de la relation (15) (1ère partie, page 13); plus récemment, il a envisagé comme autre cause possible le changement de taille des donneurs et la variation consécutive de l'énergie d'attraction classique de COULOMB entre les ions D^+ et A^- (terme C_1 de la relation (15)). Comme nous avons travaillé avec la même série de donneurs, on peut admettre que les variations de l'énergie coulombienne sont comparables pour chacun des deux accepteurs. Nos résultats sont donc en faveur de la première hypothèse : l'énergie de résonance CT, faible pour les complexes de TCPA, serait plus importante pour ceux du TNB, accepteur plus "fort", d'affinité électronique plus élevée.

Mais cette troisième partie met en évidence le rôle du solvant et de la température.

Nous admettons qu'il se forme,dans certains solvants, des cristallites de complexe, caractérisés par des spectres d'absorption différents de ceux des complexes dispersés dans la solution; simultanément, les mêmes solvants induisent l'auto-association des molécules de certains donneurs (anthracène, 1,2-benzanthracène) à l'état de dimères ou de micro-agrégats.

La température diminuant au-delà du point de fusion d'un solvant vitreux, la solution garderait néanmoins une fluidité suffisante pour que la diffusion des molécules de soluté persiste jusqu'aux températures du domaine de transformation liquide-verre.

Enfin, nous avons montré qu'un solvant n'est jamais inerte; il faut toujours tenir compte d'autres équilibres susceptibles d'entrer en compétition avec l'équilibre de formation du complexe. En particulier, la dissociation totale du complexe, observée dans certains cas, s'expliquerait par la présence d'un équilibre d'interaction donneur-solvant devenant prépondérant à basse température.

BIBLIOGRAPHIE DE LA TROISIEME PARTIE

|1| A.BIER - Rec.Trav.Chim. Pays-Bas 75,866 (1956).

|2| J.CZEKALLA - Z. Eletrokchem.Ber.Bunsenges.Physik.Chem. Dtsch. 63(9) 1157 (1959).

|3| D.S. BROWN, S.C. WALLWORK, A. WILSON - Acta Cryst. Danem. 168,17 (1964).

|4| S.K. LOWER, R.M. HOCHSTRASSER, C.REID - Mol.Phys. 4,161, (1961).

|5| R.M. HOCHSTRASSER, S.K. LOWER, C. REID - J.Chem.Phys. 41(4) 1073 (1964); J.Mol.Spectr. 15, 257 (1965).

|6| J.TANAKA, K. YOSHIHARA - Bull.Chem.Soc.Jap. 38(5) 739 (1965).

|7| R. ABEGG, W. SEITZ - Z.Phys.Chem. 29, 244 (1899).

|8| G. GOUMET, M. MARTINAUD, G. NOUCHI - C.R.Acad.Sc.Paris, série B, 268, p.1572 (1969).

|9| H. KURODA, K.YOSHIHARA, M.KINOSHITA, H.KAMATU - Bull.Chem.Soc.Jap.35(91), 1604 (1962).

H.AKAMATU, H.KURODA - J.Chem. Phys. 39 (12) 3364 (1963)

H.KURODA, T.KUNII, S. HIROMA, H. AKAMATU - J.Mol.Spectr. 22,60 (1967)

|10| C.REID - J.Chem.Phys.- 20 (8) 1212 (1952)

|11| M.J.S. DEWAR, A.R. LEPLEY - J.Amer.Chem.Soc. 83, 4560 (1961)

|12| J. CZEKALLA, A. SCHMILLEN, K.J. MAGER - Z.Elektrochem.Ber. Bunsenges.Phys. Chem.Dtsch. 63(5), 623 (1959).

|13| S.C. WALLWORK - J.Chem.Soc. 494 (1961).

|14| G. BRIEGLEB, J. CZEKALLA - Z.Elektrochem. 59, 184 (1955).

|15| J. CZEKALLA, G. BRIEGLEB, W. HERRE - Z.Elektrochem.Ber.Bunsenges.Phys. Chem.Dtsch. 63(6), 712 (1959).

|16| N. CHRISTODOULEAS, S.P.Mc GLYNN - J.Chem.Phys. 40(1) 166 (1964).

|17| M. CHOWDHURY, S. BASU - Trans.Farad.Soc. 335, 56 (1960).

|18| J.B. BIRKS - Photophysics of aromatic molecules (1970).

QUATRIEME PARTIE

SPECTRES DE LUMINESCENCE DES COMPLEXES ENTRE LES CARBURES AROMATIQUES ET DES ACCEPTEURS D'ELECTRONS

CHAPITRE I

L'ACCEPTEUR EST LE TRINITROBENZENE

REID a découvert en 1952 la luminescence des complexes par transfert de charge, en solution vitreuse à 77°K. Dans ses premières expériences il obtenait des spectres présentant une structure fine assez nette due à la superposition de la fluorescence CT du complexe et de la phosphorescence du donneur. Par la suite, divers auteurs ont montré qu'en excitant un complexe TNB-carbure en solution vitreuse à 77°K dans sa bande d'absorption CT on obtient deux types de luminescence :

- une fluorescence CT, dont le spectre se réduit à une large bande sans structure, approximativement symétrique du spectre d'absorption CT (†).

(†) Seul Mc GLYNN |3| est parvenu à identifier quatre pics vibrationnels dans le spectre de fluorescence du complexe TNB-anthracène en solution dans le mélange éther-isopentane à 77°K.

- une phosphorescence semblable à celle du donneur libre, moins structurée, avec un rendement quantique souvent très faible.

Dans les complexes TNB-carbures, le premier niveau excité du donneur a une énergie supérieure à celle du premier niveau CT excité. On peut se demander alors comment émet le complexe lorsqu'on excite la solution par la bande d'absorption du donneur. Dans le cas du TNB-naphtalène et du TNB-phénanthrène, Mc GLYNN n'a pas observé de fluorescence CT, mais seulement la fluorescence et la phosphorescence du donneur. Il a montré de façon semi-quantitative que le rapport des rendements phosphorescence/fluorescence était notablement plus grand que dans des solutions de donneur seul de même concentration. Il attribue cet accroissement de la probabilité de la conversion intersystème et par suite de la transition triplet → singulet du donneur à l'augmentation, prévue par la théorie, du couplage spin-orbite.

A la température ordinaire, les complexes TNB-carbures en solution ne fluorescent pas; on a observé par contre la fluorescence de certains d'entre eux à l'état de poudre cristalline ou de monocristaux. La fluorescence des complexes cristallisés, qui s'observe déjà à la température ordinaire, se compose d'une bande large symétrique de la bande d'absorption CT. La fluorescence CT des monocristaux n'a été étudiée que pour le TNB-anthracène : c'est une bande structurée à basse température.

On trouve bien dans la littérature quelques résultats se rapportant à la luminescence de certains complexes TNB-carbures en solution (anthracène, 1,2-benzanthracène, naphtalène et phénanthrène), mais les solvants vitreux utilisés sont des mélanges binaires, les conditions d'excitation souvent différentes et l'absorption n'est pas étudiée parallèlement. Par contre, il n'existe aucune étude détaillée de la luminescence du TNB-pyrène et on ne connaît pas l'émission du TNB-3,4-benzopyrène.

Nous nous proposons d'étudier à 77°K les spectres d'émission des complexes TNB-carbures en solution dans les solvants vitreux déjà utilisés pour les mesures d'absorption; pour chaque somplexe, nous envisageons deux types d'excitation : par la transition $^1DA \rightarrow {}^1(DA)^*$ et par la transition $^1D \rightarrow {}^1D^*$ où $^1(DA)^*$ et $^1D^*$ sont respectivement les premiers niveaux excités singulets du complexe et du donneur.

I-1 TNB - ANTHRACENE

INTRODUCTION

La fluorescence de la solution n'a été étudiée qu'à basse température. C'est une des premières émissions observées par REID |1| , qui obtenait, en excitant par la raie 360 nm du mercure, un spectre structuré commençant à 520 nm et s'étendant au-delà de 800 nm. Par excitation dans la bande CT, CZEKALLA |2| reporte une bande large de maximum à 610 nm, symétrique dans un miroir de la bande d'absorption à 463 nm, avec un "point miroir" à 535 nm. Un peu plus tard, Mc GLYNN |3| mesure la fluorescence en retranchant le spectre de phosphorescence de l'émission totale. Il repère ainsi quatre pics (635, 690, 755 et 833 nm) séparés par un intervalle vibrationnel de 1250 cm^{-1}. Il remarque que le spectre obtenu n'est pas parfaitement symétrique dans un miroir du spectre d'absorption CT (dont il situe le maximum à 440 nm) et que l'intervalle de FRANCK-CONDON est très grand (700 cm^{-1}).

A cette fluorescence de la solution à basse température s'ajoute une phosphorescence, mesurée par Mc GLYNN |3| et comparable à l'émission $T_1 \rightarrow So$ de l'anthracène isolé. Plus précisément, elle s'en distingue par une structure vibrationnelle quelque peu modifiée, une durée de vie deux fois plus faible (0,04 s), un léger déplacement vers le "bleu" (113 cm^{-1}) et des diminutions (quelques pour cent) des fréquences vibrationnelles de l'état fondamental. La raie 0-0 est notée en 665 nm.

La fluorescence du monocristal a été plus souvent étudiée. A la température ordinaire et en lumière non polarisée, CZEKALLA |4| a obtenu une bande de fluorescence large en 588 nm. Ce résultat a été confirmé par

Mc GLYNN |5| et par REID |6| . En opérant à la température de l'azote liquide et en lumière polarisée, REID obtient une bande où l'on distingue trois pics et qui présente une bonne symétrie dans un miroir par rapport à la bande d'absorption CT à 500 nm, avec des intervalles vibrationnels analogues. Un large intervalle de 2150 cm^{-1} est noté entre les premières bandes de fluorescence et d'absorption; la fréquence 0-0 autour de laquelle sont centrées ces bandes est 18900 cm^{-1}, à comparer à 18400 cm^{-1} pour la solution. TANAKA |7| a étudié la fluorescence du cristal en lumière polarisée à trois températures différentes (298°K, 77°K et 4°K). Dans les trois cas, la bande de fluorescence est formée de trois pics centrés sur 588 nm. L'intervalle de FRANCK-CONDON entre les bandes 0-0 d'absorption et d'émission est 1700 cm^{-1}, ce que l'auteur attribue au raccourcissement de la distance intermoléculaire après l'excitation.

L'examen des résultats des rares expériences antérieures fait ressortir l'influence du solvant sur la forme de la bande de fluorescence CT. Cependant, il ne semble pas qu'on ait accordé suffisamment d'importance jusqu'ici à cet effet du solvant sur l'émission du complexe.

Nous avons donc entrepris une étude systématique de la luminescence du TNB-anthracène dans divers solvants, choisis en fonction des données de l'absorption. De plus, nous avons cherché, pour chaque solution, l'influence de la longueur d'onde excitatrice sur l'aspect de l'émission. Nous comparons les résultats de nos expériences aux résultats obtenus par les auteurs précédents et nous les rapprochons des observations faites au cours de nos mesures d'absorption.

RESULTATS ET DISCUSSION

Nous distinguons deux types d'émission :

1 - une fluorescence CT, dont l'aspect diffère selon le solvant et le traitement thermique :

a) bande large, avec un seul maximum (en 16290 cm^{-1}), en solution dans l'éther n-propylique (fig.IV-1).

b) bande structurée possédant trois pics (fig.IV-2) dans les solvants suivants : DPE , MCP-MCH , 3MP , isopropanol et n-butanol (pour ces deux derniers, seulement dans les conditions où la bande d'absorption CT est également structurée). La même bande structurée s'observe avec le complexe cristallisé. Par rapport aux pics de fluorescence du monocristal de complexe indiqués par TANAKA |7| , les pics que nous observons sont déplacés en moyenne d'environ 400 cm^{-1} vers le "rouge" (tableau XVIII).

TABLEAU XVIII

TNB-ANTHRACENE - Fréquences en cm^{-1} des maximums d'émission

Cristal TANAKA |7|	18335	17095	15600
Cristallites (isopropanol)	18080	16580	15170

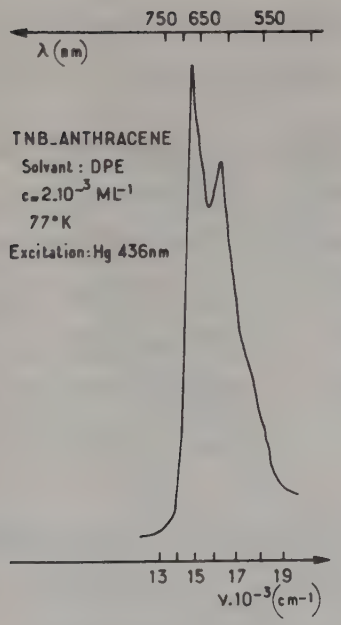


Fig.IV-1 - Emission totale du TNB-anthracène en solution dans le DPE à 77°K - Excitation : Hg 436 nm

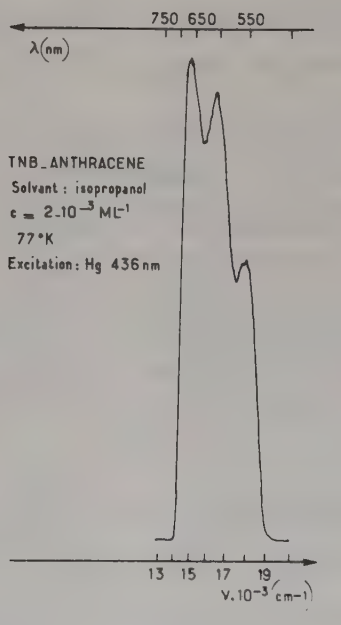


Fig.IV-2 - Emission totale du TNB-anthracène dans l'isopropanol à 77°K. La solution a été trempée puis réchauffée jusque vers 193°K et enfin ramenée à 77°K. Excitation : Hg 436 nm

2 - une phosphorescence, dont on ne décéle avec les films KODAK 103 aF que la première raie. Elle apparaît dans le DPE (en 14835 cm^{-1}) (Fig.IV-1), faiblement dans l'isopropanol (simplement refroidi jusqu'à 77°K) et beaucoup plus faiblement encore dans l'éthanol ou dans l'isopropanol en présence des cristallites.

Ces observations sont à rapprocher des résultats obtenus lors de l'étude de l'absorption. De même qu'on observe deux spectres d'absorption CT différents, selon les conditions expérimentales, l'émission présente deux aspects distincts :

1 - A la bande d'absorption CT large correspond :

- soit un spectre formé de la fluorescence CT et d'une phosphorescence voisine de celle de la molécule d'anthracène isolée.

- soit uniquement la phosphorescence, mais avec une très faible intensité.

2 - A la bande d'absorption CT structurée correspond un spectre de fluorescence CT structuré et la phosphorescence du complexe n'apparaît plus.

Nos résultats sont analogues à ceux de CZEKALLA en ce qui concerne la bande de fluorescence CT large. Par contre, nous ne retrouvons pas pour les maximums de la bande de fluorescence CT structurée les fréquences indiquées par Mc GLYNN (15700, 14500, 13200 et 12000 cm^{-1}). Le premier maximum que nous obtenons se trouve en effet en 18080 cm^{-1} pour le complexe en solution dans l'isopropanol, en accord avec les observations initiales de REID |1| .

Nous interprétons nos résultats expérimentaux à partir des schémas représentant les courbes d'énergie potentielle (Fig.IV-3) et les niveaux d'énergie du complexe (Fig.IV-4). Le fait que la fréquence de la fluorescence CT soit très inférieure à la fréquence de l'absorption CT indique un déplacement important de la courbe d'énergie potentielle de l'état fluorescent $^1(DA)^*_{equ.}$ parallèlement à l'axe des abscisses et dans le sens des distances intermoléculaires décroissantes : les molécules de donneur et d'accepteur se sont rapprochées dans l'état excité d'équilibre.

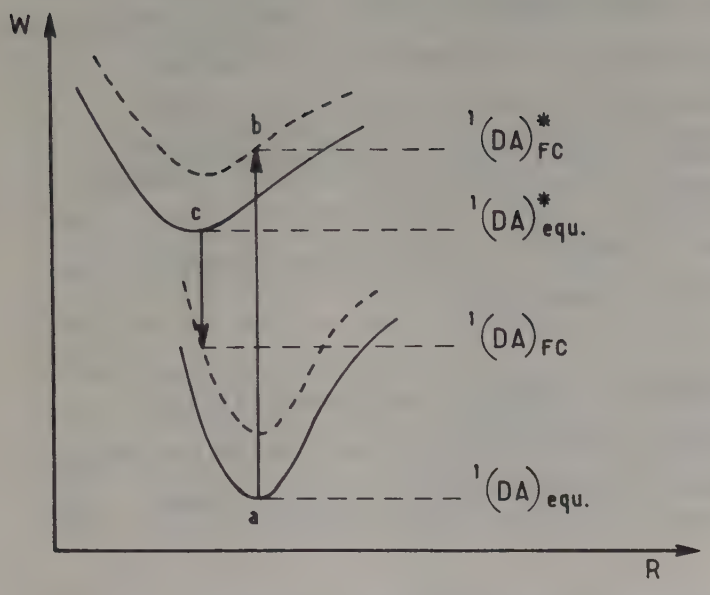


Fig.IV-3

Courbes d'énergie potentielle d'un complexe en fonction de la distance intermoléculaire

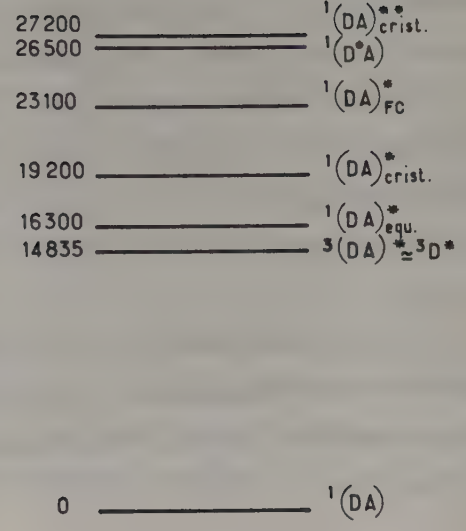


Fig.IV-4

Schéma des niveaux d'énergie du complexe TNB-anthracène

D'après le principe de FRANCK-CONDON, le maximum de la bande d'absorption CT correspond à une transition approximativement verticale (a → b fig.IV-3) : dans l'état excité $^1(DA)^*_{FC}$, tout de suite après l'absorption CT, les coordonnées dont dépend l'énergie - et en particulier la distance intermoléculaire R - conservent leurs valeurs initiales (point b de la courbe $^1(DA)^*_{FC}$). A partir de cet état et en un temps très court, une fraction du complexe retombe dans l'état triplet $^3(DA)^*$ (non représenté sur la figure IV-3) : la théorie montre en effet que la conversion intersystème est fortement augmentée par le transfert de charge (accroissement du couplage spin-orbite). L'autre fraction du complexe subit, tout aussi rapidement, une modification de sa configuration géométrique et de sa structure électronique qui minimise son énergie et transforme progressivement l'état $^1(DA)^*_{FC}$ en un état excité singulet d'équilibre $^1(DA)^*_{equ}$ (point c de la courbe $^1(DA)^*_{equ}$).

Le transfert d'électron $^1(DA) \xrightarrow{h\nu_{CT}} {}^1(DA)^*_{FC}$ provoque un changement important de l'énergie d'interaction des composants du complexe. L'énergie d'attraction, faible dans l'état fondamental, est remplacée par une forte énergie d'origine électrostatique, ce qui explique le raccourcissement de la distance intermoléculaire d'équilibre dans l'état excité (fig.IV-3). Il est logique de considérer que l'état d'équilibre $^1(DA)^*_{equ}$ a une durée de vie beaucoup plus grande que l'état $^1(DA)^*_{FC}$ puisque la première configuration ne remplit pas forcément les conditions de symétrie requises pour le retour vers l'état fondamental.

On observe donc, lors du retour du complexe vers son état fondamental par des transitions radiatives à partir de l'un ou l'autre de ces deux états excités (triplet ou singulet d'équilibre) deux sortes d'émissions (fig.IV-4) :

1 - une phosphorescence CT correspondant à la transition $^3(DA)^* \rightarrow {}^1(DA)$. La raie 0-0 se trouve en 14835 cm^{-1} dans le DPE; le niveau triplet de l'anthracène pur dans le même solvant se situe en 14755 cm^{-1}. Les énergies des états triplets du complexe et du donneur sont donc pratiquement confondues.

2 - une fluorescence CT correspondant à la transition $^1(DA)^*_{equ} \rightarrow {}^1(DA)$. Dans le cas où la bande d'absorption CT est large, c'est la grande différence d'énergie entre les états excités singulets de FRANCK-CONDON et d'équilibre qui rend compte de l'intervalle de fréquence considérable (6800 cm^{-1}) séparant les maximums d'absorption et de fluorescence CT.

On a prouvé expérimentalement et théoriquement que la structure électronique d'un complexe dans l'état fluorescent est très polaire |8| . Cette propriété explique qu'on ait émis l'hypothèse de sa dissociation en ions D^+ et A^- à partir de cet état (†) , dans les solvants de grande

---

(†) Il faut cependant remarquer que POTASHNIK et coll |9| ont observé la formation de l'ion négatif A^- à la suite de la dissociation spontanée des états triplets de complexes de l'accepteur dianhydride pyromellitique avec le mésitylène.

constante diélectrique; on a vérifié dans certains cas la formation des cations du donneur. Par contre, la structure et l'importance du transfert de charge de l'état phosphorescent sont supposées semblables à celles de l'état fondamental.

L'absence de fluorescence du complexe TNB-anthracène en solution dans l'isopropanol a vraisemblablement pour cause une dissociation ionique dans l'état excité singulet d'équilibre (†). En effet, la concentration du complexe n'est pas négligeable puisqu'on observe une bande d'absorption CT et, en excitant dans cette bande (donc sans exciter l'anthracène), une phosphorescence. La même interprétation vaut pour la solution dans l'éthanol, mais la faiblesse de l'intensité de la phosphorescence dans ce cas est une conséquence de la faible proportion de complexe formés à 77°K (la bande d'absorption CT a pratiquement disparu).

Dans le cas où la bande de fluorescence CT est structurée, nous attribuons la disparition de la phosphorescence à un abaissement important du niveau triplet du complexe dans les cristallites. La transition radiative vers l'état fondamental correspondrait à une émission située dans le rouge ou le proche infrarouge. La conversion intersystème serait par conséquent plus faible. La sensibilité trop faible des films infrarouges utilisés ne nous a pas permis de vérifier cette hypothèse. On remarquera qu'un déplacement aussi considérable vers le rouge de la phosphorescence des complexes à 1'état cristallisé a déjà été observé (10,11).

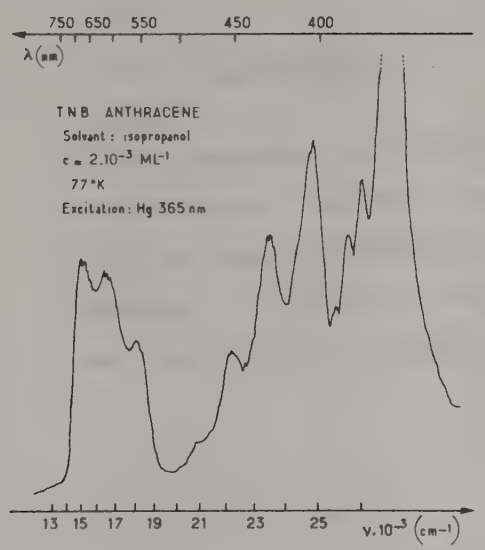


Fig.IV-5

Lorsqu'on excite dans la bande ^1L_a de l'anthracène, on observe encore les émissions précédentes mais il s'y ajoute le spectre de fluorescence de l'anthracène (fig.IV-5). A concentration initiale égale des composants, celui-ci est beaucoup moins intense lorsque la bande de fluorescence CT est structurée. Ce résultat apporte un argument supplémentaire en faveur de la présence de cristallites de complexe. En

(†) MASUHARA et coll. |26| ont montré, en étudiant le complexe tétracyanobenzène-toluène dan 1'état excité singulet, que la dissociation en ions se produit même à 77°K.

effet, lorsque le complexe est dispersé dans la solution (bande CT non structurée), nous avons vérifié que les bandes d'absorption propre de l'anthracène sont très peu modifiées, aussi bien en position qu'en intensité : l'état excité singulet le plus bas de l'anthracène dans le complexe est donc peu différent de celui de la molécule isolée. Par conséquent, la fluorescence de l'anthracène provient aussi bien des molécules libres que des molécules constituant le complexe. Par contre, dans les cristallites, l'état excité singulet le plus bas des molécules d'anthracène est profondément modifié. Seules les molécules d'anthracène non complexées produisent la fluorescence précédente, qui subit par suite une nette diminution d'intensité (†).

Le fait que l'on observe une fluorescence et une phosphorescence CT en excitant par la transition $^1(DA) \rightarrow {}^1(D^*A)$ suggère comme mécanisme de désactivation une transition non radiative vers l'état excité singulet de FRANCK-CONDON du complexe :

$$^1(D^*A) \longrightarrow {}^1(DA)^*_{FC}$$

suivi des deux transitions déjà envisagées et conduisant, l'une à l'état phosphorescent $^3(DA)^*$, l'autre à l'état fluorescent $^1(DA)^*_{équ.}$.

Dans le cas des cristallites, on peut penser à un processus analogue :

$$^1(D^*A) \longrightarrow {}^1(DA)^*_{crist.} \xrightarrow[CT]{\text{fluorescence}} {}^1(DA)$$

Mais on ne doit pas exclure une autre interprétation. La bande excitatrice, qui a son maximum en 27400 cm^{-1} (raie 365 nm du mercure) est suffisamment large pour porter le complexe dans son deuxième état excité singulet, estimé proche de 27200 cm^{-1}. Par conversion interne, il atteindra le premier niveau CT excité singulet, à partir duquel sera émise la fluorescence des cristallites :

$$^1(DA)^*_{crist.} \longrightarrow {}^1(DA)_{crist.}$$

(†) La réduction de l'intensité effectivement observée à une deuxième cause que nous n'avons pas pu éliminer : l'auto-association des molécules d'anthracène qui forment des dimères ou des cristallites.

Pour résumer cette étude de la luminescence du TNB-anthracène en solution, nous dirons qu'elle a d'abord confirmé certains résultats déjà connus (existence d'une fluorescence et d'une phosphorescence CT semblable à celle de l'anthracène). Ensuite - et c'est la partie originale de notre travail - elle a permis de montrer que :

1 - le complexe existe, en solution sous deux formes (à l'état dispersé ou sous forme de cristallites) se différenciant par l'aspect de leur spectre de fluorescence CT.

2 - la prédominance de l'une ou l'autre forme est conditionnée par la nature du solvant et les variations de la température.

I-2 TNB - PYRENE

INTRODUCTION

A notre connaissance, seul REID |1| a observé la luminescence de ce complexe et obtenu, en excitant par la raie 360 nm du mercure, (donc dans la bande du donneur) une émission analogue à la phosphorescence du pyrène isolé. Il utilisait comme solvant le mélange éther éthylique-isopentane 1/5 et n'obtenait vraisemblablement qu'une faible proportion de complexe car la bande d'absorption CT était peu intense |1| .

Nous avons étudié l'émission dans plusieurs solvants avec des excitations différentes.

RESULTATS et DISCUSSION

Les émissions obtenues par excitation dans la bande d'absorption CT diffèrent selon l'aspect de cette bande :

1 - Lorsque la bande CT est large et sans structure, on obtient les spectres de phósphorescence et d'émission totale représentés sur la figure IV-6 : c'est le cas des solutions dans l'éther n-propylique et l'éthanol quel que soit le traitement thermique et des solutions dans l'isopropanol et le n-butanol simplement refroidies.

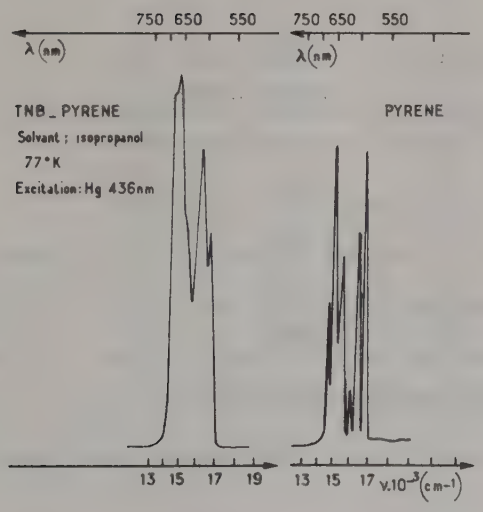


Fig.IV-6

Phosphorescence du pyrène et du TNB-pyrène en solution dans l'isopropanol à 77°K.

Le spectre d'émission totale est presque le même que le spectre de phosphorescence, ce qui laisse supposer :

- d'une part que l'état excité singulet d'équilibre a la même énergie que l'état excité triplet du complexe.

- d'autre part que la phosphorescence est beaucoup plus intense que la fluorescence CT.

L'analyse du spectre montre qu'il ne diffère de la phosphorescence du pyrène que par une perte de structure vibrationnelle et un décalage d'ensemble vers les grandes longueurs d'onde (tableau XIX). Le niveau CT triplet est donc pratiquement confondu avec le niveau triplet du pyrène.

TABLEAU XIX

Fréquences d'émission du pyrène et du TNB-pyrène en solution dans le DPE à 77°K

	ν cm^{-1}	$\Delta \nu$	attribution
Pyrène	16990	0	0-0
	16595	395	405
	16175	815	2 x 405
	15755	1235	1235
	15580	1410	1405
	15240	1750	1695
	14810	2180	1405+2x405
TNB-pyrène	16950	0	0-0
	16540	410	405
	15620	1330	1235
	15160	1790	1695

2 - Lorsque la bande d'absorption CT est structurée, on obtient une émission totale structurée (fig.IV-7). Par contre, nous n'avons pu déceler de phosphorescence. Cette émission, si elle existe, doit être située dans l'infrarouge.

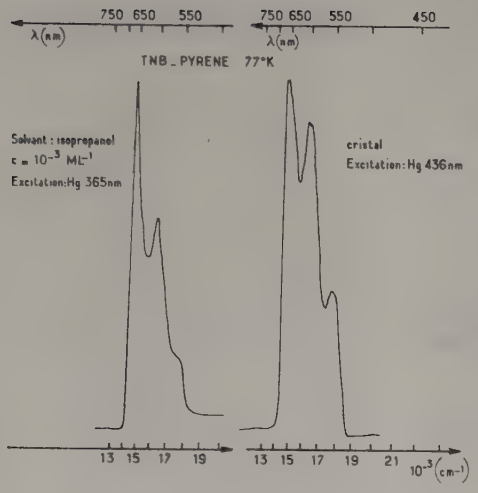


Fig.IV-7

Emission totale du TNB-pyrène à 77°K (excitation Hg 4338)

- en solution dans l'isopropanol. La solution a été trempée, puis réchauffée jusque vers 193°K et enfin ramenée à 77°K.
- à l'état cristallisé.

Nous attribuons le spectre obtenu à la fluorescence CT des cristallites de complexe. On observe en effet un spectre identique en excitant dans les mêmes conditions le TNB-pyrène à l'état cristallisé (fig. IV-7).

Le cas de l'éther éthylique doit être mis à part. La solution ne reste pas vitreuse lorsqu'on la refroidit jusqu'à 77°K et il est probable qu'elle contient le complexe à la fois dispersé et sous forme de cristaux. Cela expliquerait qu'on observe aussi bien la fluorescence CT structurée que la phosphorescence.

Ces résultats et nos mesures d'absorption nous permettent de placer les niveaux d'énergie du complexe comme l'indique la figure IV-8.

Les émissions précédentes s'observent encore lorsqu'on excite dans la bande ^1L_b du pyrène, mais il apparait en plus la fluorescence du pyrène (fig.IV-9). La présence du complexe se traduit par un accroissement important du rapport des rendements quantiques de phosphorescence et de fluorescence : en effet, alors que la phosphorescence du pyrène seul dans l'éther n-propylique n'apparaît pas (pour une solution de concentration 10^{-3} ML^{-1}

et un temps de pose de 30 minutes), la phosphorescence du complexe dans les mêmes conditions est relativement intense et la fluorescence du pyrène a diminué d'intensité (fig.IV-9).

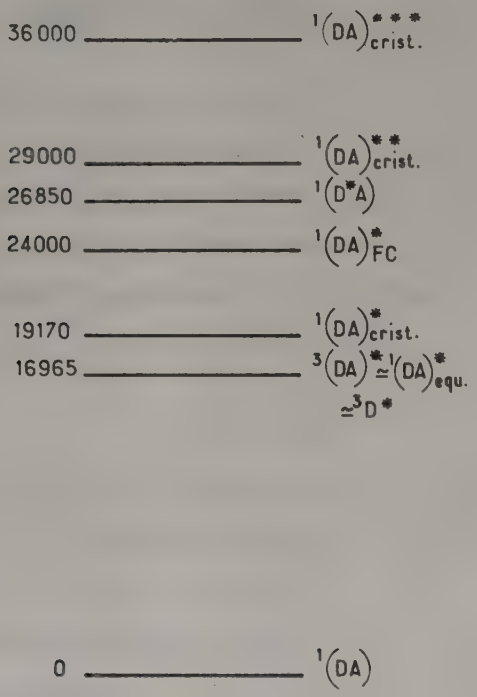


Figure IV-8

Schéma des niveaux d'énergie du complexe TNB-pyrène

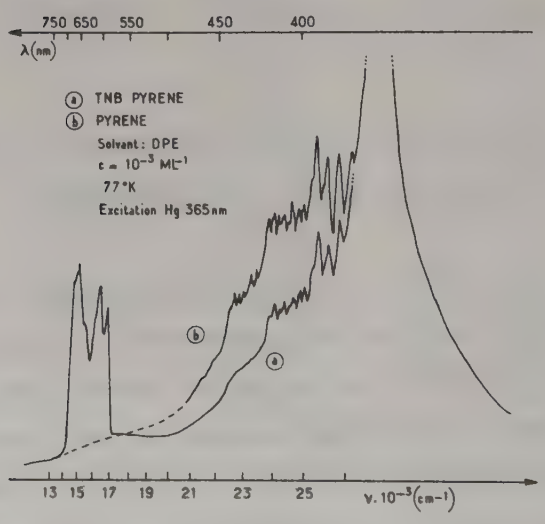


Figure IV-9

Emission totale du pyrène et du TNB-pyrène en solution dans le DPE à 77°K (excitation Hg 365 nm).

L'analyse de nos résultats permet de fixer le niveau d'énergie de l'état triplet du TNB-pyrène (confondu avec l'état triplet du pyrène) et montre qu'il coïncide avec le niveau fluorescent $^{1}(DA)^{*}_{équ.}$. De plus, elle confirme les conclusions tirées de l'étude de l'absorption : existence de deux formes du complexe en solution, chacune d'elles donnant une émission différente.

I-3 TNB - 1,2-BENZANTHRACENE

INTRODUCTION

C'est REID |1b| qui a étudié le premier la luminescence de ce complexe, en solution dans le mélange éther éthylique-isopentane 1/5 à -180°C. Il obtenait un spectre d'émission totale qui comportait trois maximums décalés vers le bleu de 500 cm^{-1} par rapport aux pics de phosphorescence du 1,2-benzanthracène (tableau XX).

TABLEAU XX

Maximums d'émission (en cm^{-1}) obtenus par REID |1b| et CZEKALLA |2|

	éther-isopentane |1b|	DPE-isopentane |10|
1,2-benzanthracène	16500 15200 13800	16700 16300 15300 13900 12700 11200
TNB- 1,2-benzanthracène	17000 16000 14300	16700 15400 14000 12600

Plus tard, CZEKALLA et coll. [2] ont montré que, dans le mélange éther n-propylique-isopentane à -190°C, la fluorescence CT a l'aspect d'une large bande avec un maximum en 588 nm (17000 cm^{-1}), tandis que le spectre de phosphorescence s'identifie à celui du 1,2-benzanthracène, à l'exception d'une structure vibrationnelle moins nette (tableau XX).

Nous avons étudié la fluorescence et la phosphorescence du TNB-1,2-benzanthracène en solution dans divers solvants, en adoptant dans chaque cas deux types d'excitation : dans la bande CT et dans la bande ^1L_b du 1,2-benzanthracène. Nous donnons aussi quelques résultats concernant la luminescence du complexe cristallisé.

RESULTATS ET DISCUSSION

De même que pour l'absorption, l'aspect général des émissions ne dépend ni du solvant ni du traitement thermique subi par les solutions. Nous insistons donc plus particulièrement sur l'influence de la longueur d'onde excitatrice.

Par excitation dans la bande d'absorption CT, on obtient un spectre d'émission totale semblable au spectre de phosphorescence (fig.IV-10). On peut donc supposer que les niveaux d'énergie de l'état triplet et de l'état singulet d'équilibre du complexe sont les mêmes, la phosphorescence étant beaucoup plus intense que la fluorescence CT. L'intervalle de FRANCK-CONDON serait donc du même ordre de grandeur (6400 cm^{-1}) que celui des deux complexes précédents.

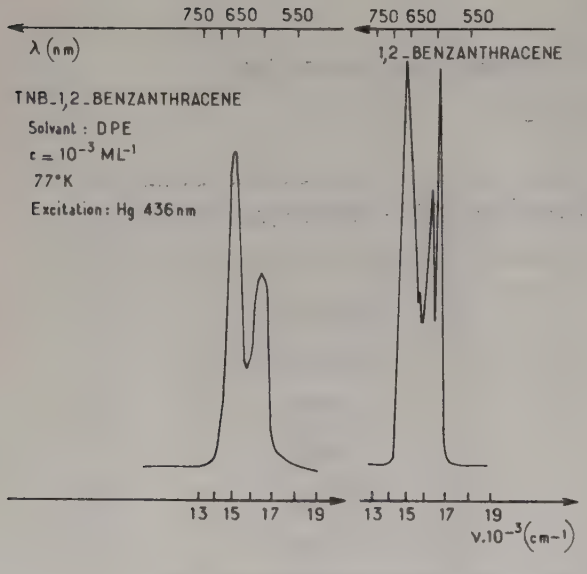


Fig.IV-10

Phosphorescence du 1,2-benzanthracène et du TNB-1,2benzanthracène.

Le spectre de phosphorescence du complexe est beaucoup moins résolu que celui du 1,2-benzanthracène. Le premier pic est déplacé pour la solution dans le DPE d'environ 250 cm^{-1} vers les grandes longueurs d'onde par rapport au pic correspondant du 1,2-benzanthracène. (Tableau XXI).

TABLEAU XXI

Fréquences d'émission du 1,2 benzanthracène et du TNB-1,2-benzanthracène en solution dans le DPE à 770°K

	νcm^{-1}	$\Delta\nu$	attribution
1,2-benzanthracène	16765	0	0-0
	16410	355	400
	15835	930	2 x 400
	15485	1280	1350
	15030	1735	1350+400
TNB	16520	0	0-0
1,2-benzanthracène	15155	1365	1350

Rappelons que CZEKALLA n'observait aucun déplacement alors que REID notait un décalage plus important (500 cm^{-1}) mais vers le bleu (tableau XX). Le solvant a donc sur l'état triplet du complexe une influence plus grande que sur l'état triplet du donneur.

L'excitation dans la bande ^1L_b du 1,2-benzanthracène donne une émission formée de la fluorescence du 1,2-benzanthracène et de la phosphorescence précédente, qui apparaît avec une intensité plus grande (fig.IV-11). Cela s'explique par l'accroissement dans le complexe des probabilités de la conversion intersystème $^1(D^*A) \rightsquigarrow {}^3(DA)^*$ et de la transition radiative $^3(DA)^* \rightarrow {}^1(DA)$ aux dépens de la fluorescence $^1(D^*A) \rightarrow {}^1(DA)$. On peut penser aussi qu'il s'y ajoute la phosphorescence des molécules de 1,2-benzanthracène non complexées, qui n'est pas négligeable dans les conditions de l'expérience.

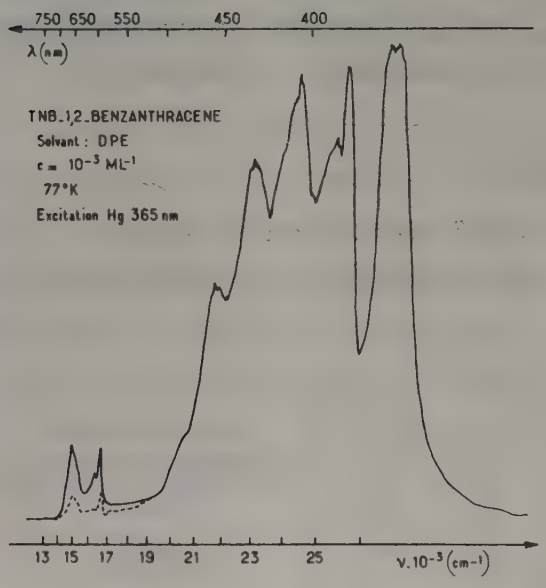


Fig. IV-11

Emission totale du 1,2-benzanthracène (---) et du TNB-1,2-benzanthracène (——) .

(Spectres de fluorescence confondus).

On peut donc placer les niveaux d'énergie du complexe TNB-1,2-benzanthracène selon le schéma de la figure IV-12.

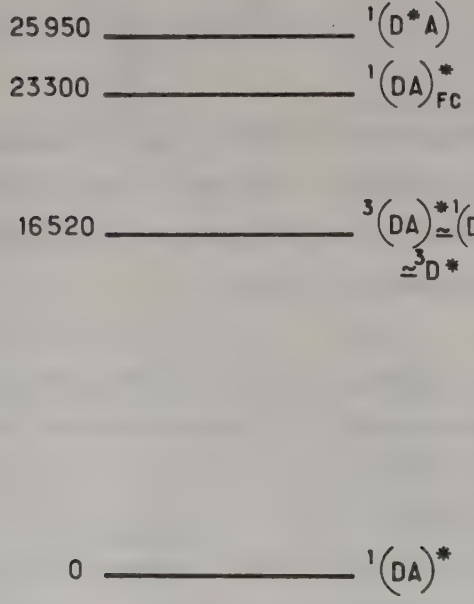


Fig.IV-12 - Schéma des niveaux d'énergie du complexe TNB-1,2-benzanthracène.

Nous avons également étudié l'émission du TNB-1,2-benzanthracène cristallisé. Lorsqu'on l'excite dans sa bande CT (dont le maximum est en 21500 cm^{-1} selon CZEKALLA |4|), il émet une fluorescence relativement intense qui a l'aspect d'une bande large, avec un maximum en 14915 cm^{-1} à la température ordinaire (fig.IV-13). A 77°K, cette bande s'affine, son maximum se déplace jusqu'en 14835 cm^{-1} et il apparaît du côté des faibles longueurs d'onde, deux épaulements (vers 15835 et 17030 cm^{-1}).

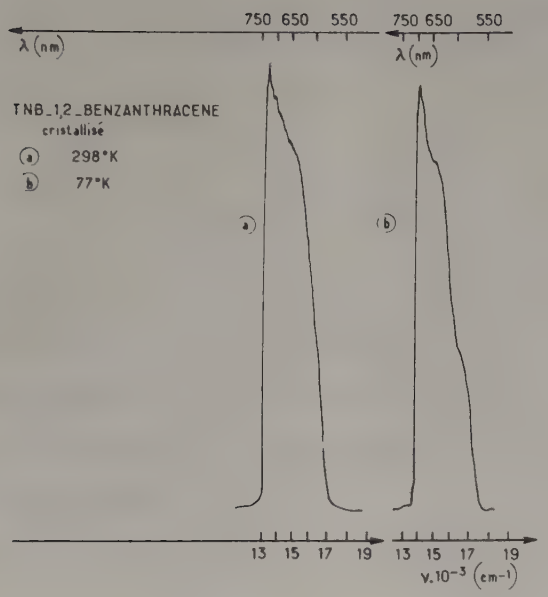


Fig.IV-13

Fluorescence du TNB-1,2-benzanthracène cristallisé.

On remarque donc, comme pour les deux complexes précédents, que l'énergie de l'état excité singulet est plus grande pour le complexe solide que pour le complexe en solution à la même température.

En ce qui concerne la phosphorescence du complexe solide, nous pensons qu'elle correspond à un domaine spectral situé au-delà de la limite de sensibilité des films KODAK 103 aF car nous n'avons pas réussi à l'enregistrer.

I-4 TNB - 3,4-BENZOPYRENE

A notre connaissance, il n'existe aucune étude de la luminescence de ce complexe et les résultats que nous exposons sont inédits. Ils concernent uniquement les émissions des solutions vitreuses, car aucune émission n'a pu être décelée avec le complexe cristallisé. Notre étude a été conduite parallèlement à celle du TNB-pyrène, en fonction des données de l'absorption. L'influence de la longueur d'onde excitatrice est également examinée.

RESULTATS ET DISCUSSION

Nous envisageons successivement les deux types d'excitation : par la bande d'absorption CT et par la bande d'absorption du donneur.

Excitation par la bande CT

Nous distinguons le cas où la bande d'absorption CT est large et le cas où elle est structurée.

a) La bande d'absorption CT n'est pas structurée : c'est le cas des solutions dans le DPE, ainsi que des solutions dans le n-butanol et l'isopropanol simplement refroidies jusqu'à 77°K.

Dans le DPE, la fluorescence CT est une bande large, très faible, commençant vers 17200 cm^{-1} et s'étendant jusque dans le rouge (fig. IV-14), avec un maximum en 14915 cm^{-1}. La fluorescence propre du 3,4-benzopyrène n'apparaît pas. A travers le phosphoroscope et en posant plus longtemps on observe une raie fine en 14330 cm^{-1}, donc au voisinage de la

limite de sensibilité des films utilisés. Remarquons, que dans les mêmes conditions, le 3,4-benzopyrène seul n'émet aucune phosphorescence décelable.

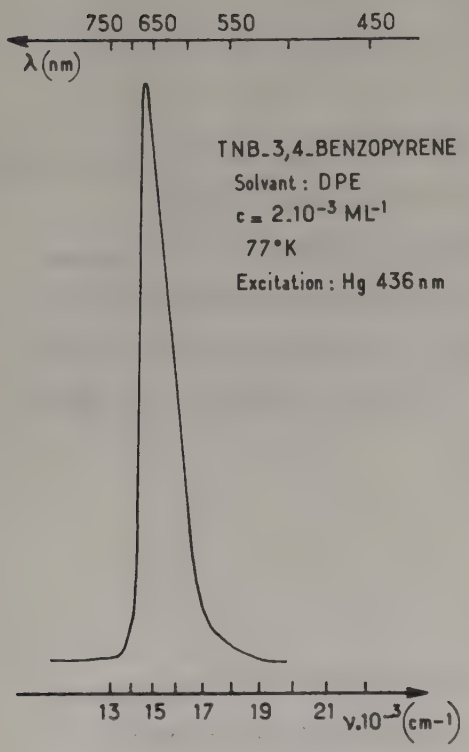
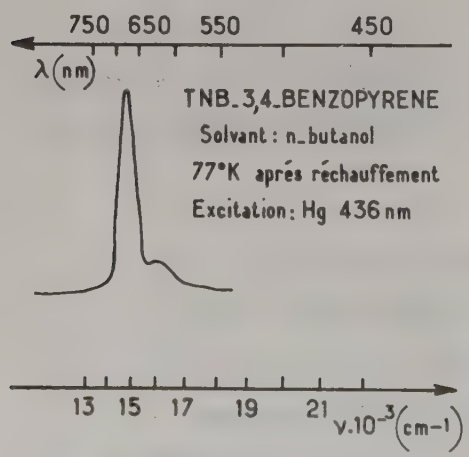


Fig.IV-14

Fluorescence du TNB-3,4-benzopyrène



Dans le n-butanol et l'isopropanol, on n'observe ni la fluorescence CT, ni la phosphorescence; nous avons vu que la bande d'absorption CT est peu intense ce qui indique une faible concentration de complexe.

b) la bande d'absorption CT est structurée : c'est le cas des solutions dans le n-butanol et l'isopropanol ramenées à 77°K après avoir subi un réchauffement préalable jusque vers 187°K.

Dans le n-butanol, lorsqu'on pose assez longuement (plus d'une heure), il apparaît une bande de faible intensité ayant un maximum principal en 14835 cm^{-1} et un maximum secondaire en 16115 cm^{-1} (fig. IV-15). Nous attribuons cette émission, très faible, à la fluorescence CT des cristallites de complexes, dont la phosphorescence serait située dans le "rouge".

Dans l'isopropanol, nous n'avons pu déceler la fluorescence CT, quelles que soient les conditions expérimentales.

Fig.IV-15

Fluorescence du TNB-3,4-benzopyrène

Excitation du donneur

Lorsqu'on excite par la raie 365 nm du mercure, on observe encore la fluorescence CT avec une intensité toujours faible (fig.IV-16), mais il s'y ajoute la fluorescence du 3,4-benzopyrène. L'intensité de cette dernière émission est cependant plus faible qu'avec le 3,4-benzopyrène seul. Quant à la phosphorescence, elle a un rendement quantique trop faible pour être décelée sur les spectres d'émission directe avec les temps de pose adoptés.

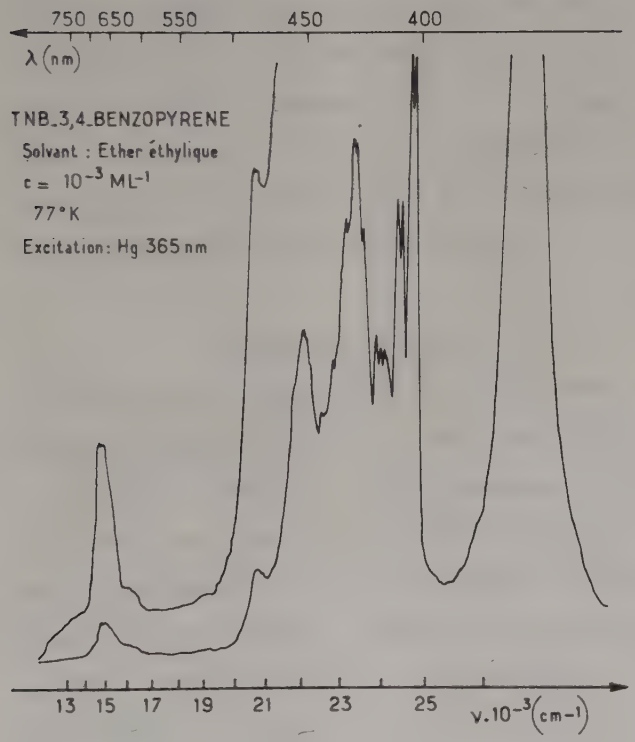


Fig. IV-16

Emission du TNB-3,4-benzopyrène

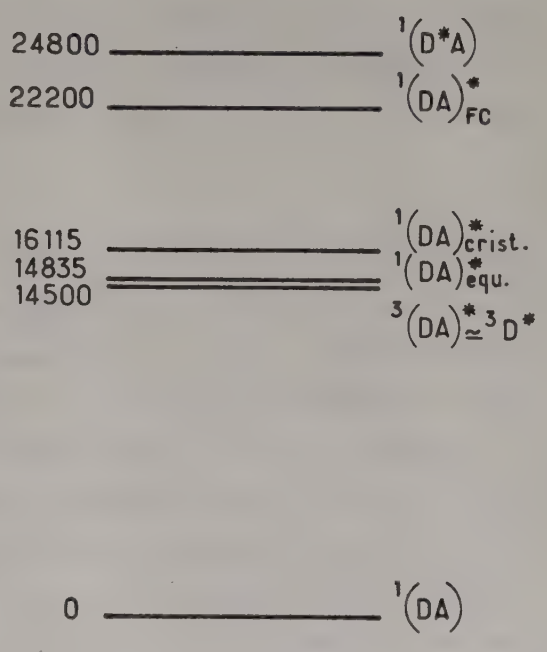


Fig. IV-17

Niveaux d'énergie du complexe TNB-3,4-benzopyrène

Comme l'absorption, l'émission est peu intense. Nous l'attribuons à la diminution de la concentration du complexe au cours du refroidissement des solutions, diminution qui s'explique par la précipitation de cristaux de complexe et la formation de dimères ou micro-cristaux de 3,4-benzopyrène.

Les niveaux d'énergie du complexe sont représentés par le schéma de la figure IV-17.

Nous avons pu montrer que le premier niveau triplet du complexe est pratiquement confondu avec le premier niveau triplet du 3,4-benzopyrène et que les probabilités des transitions non radiatives $^1(D^*A) \rightsquigarrow {}^1(DA)^*_{equ}$ et $^1(D^*A) \rightsquigarrow {}^1(DA)^*_{crist.}$ ne sont pas négligeables.

I-5 TNB-NAPHTALENE et TNB-PHENANTHRENE

REVUE BIBLIOGRAPHIQUE

Avec des solutions dans le mélange vitreux DPE-isopentane 3/1 à -190°C, CZEKALLA et coll. |2| ont mis en évidence une bande de fluorescence large, dont les maximums sont en 513 nm pour le TNB-naphtalène et 521 nm pour le TNB-phénanthrène. Les mêmes auteurs signalent que ces complexes émettent aussi une phosphorescence, mais avec un rendement quantique très faible (par exemple, dans le cas du TNB-phénanthrène, 10^4 fois plus faible que celui du TCPA-phénanthrène).

L'étude de la luminescence du TNB-phénanthrène en solution, effectuée pour la première fois en 1952 par REID |1a|, fut reprise par Mc GLYNN |5| en 1964; les conditions expérimentales n'ont pas permis à ces auteurs de déceler la fluorescence CT du complexe, mais seulement sa phosphorescence : assez proche de celle du phénanthrène, elle est cependant moins structurée. Avec une solution dans le mélange éther éthylique-isopentane 1/1 Mc GLYNN a obtenu, par excitation dans la bande d'absorption du donneur, (naphtalène ou phénanthrène), un spectre formé de deux parties distinctes : l'une est la fluorescence du donneur, l'autre sa phosphorescence. Il a montré que la formation du complexe avec le TNB multiplie le rapport du rendement quantique de phosphorescence au rendement quantique de fluorescence (par 30 environ dans le cas du naphtalène).

Il faut noter que les fréquences des raies 0-0 des phosphorescences du naphtalène et du phénanthrène (situées respectivement en 21250 et 21774 cm^{-1} dans l'hexane à 20°C) sont très voisines des fréquences des maximums des fluorescences CT correspondantes (19500 et 19200 cm^{-1}) : les

deux émissions apparaissent dans la même région spectrale.

A l'état solide, on observe la fluorescence CT dès la température ordinaire. La bande de fluorescence, large, possède un maximum en 19200 cm^{-1} pour le TNB-naphtalène |4|; pour le TNB-phénanthrène, sa position varie de 18300 à 19600 cm^{-1} selon les auteurs |4,5| . Dans le cas du naphtalène, l'intensité de cette émission est si faible qu'on n'a pas pu mesurer sa durée de vie, aussi bien à 20°C qu'à -190°C |4| .

Nous avons étudié la luminescence de ces complexes en solution. Pour essayer de compenser la faiblesse des émissions, nous avons choisi les solvants qui favorisent le plus la formation des complexes (DPE, isopropanol).

RESULTATS EXPERIMENTAUX

Par excitation dans la bande CT, on n'observe aucune émission avec les solutions dans le DPE et l'isopropanol, quel que soit le traitement thermique subi. Seules les solutions dans l'éther éthylique émettent une phosphorescence (fig.IV-18), beaucoup moins structurée que la phosphorescence du naphtalène seul dans le même solvant.

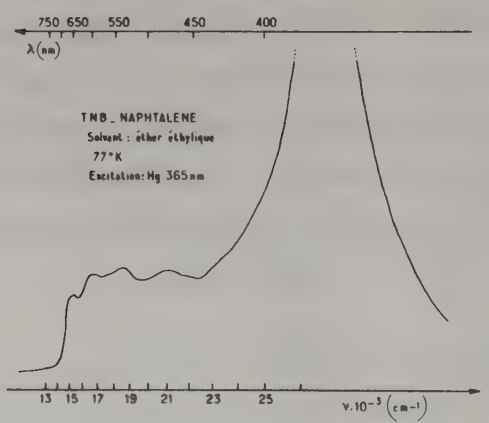


Fig.IV-18 - Phosphorescence du TNB-naphtalène

Lorsqu'on excite par la raie 313 nm du mercure, on obtient à la fois la fluorescence et la phosphorescence du donneur, très peu perturbées par la présence du TNB.Seul le rendement quantique de chacune de ces émissions est modifié; en effet, alors que les bandes de fluorescence sont plus intenses que les bandes de phosphorescence sur le spectre d'émission directe du naphtalène seul, elles deviennent moins intenses sur le spectre du TNB-naphtalène en solution dans l'isopropanol (lorsque cette solution a été refroidie jusqu'à 77°K, puis réchauffée jusque vers 183°K et de nouveau ramenée à 77°K, donc lorsqu'il s'est formé un taux de complexe assez important). Cette observation qualitative est en accord avec les conconclusions de Mc GLYNN |5| . De plus, comme cet auteur, nous n'observons aucune fluorescence CT avec ces complexes dans les conditions de nos expériences.

———

RESUME DE LA LUMINESCENCE DES COMPLEXES DU TRINITROBENZENE

Nous nous sommes intéressé à l'émission des complexes TNB-carbures en solution dans divers solvants vitreux à 77°K, en envisageant dans chaque cas deux types d'excitation et en rapprochant les résultats des données de l'absorption.

On connaissait déjà la luminescence de certains de ces complexes en solution (anthracène, 1,2-benzanthracène, naphtalène et phénanthrène), mais dans des conditions expérimentales différentes. Le TNB-pyrène n'avait pas fait l'objet d'une étude systématique. Quant aux spectres d'émission que nous avons obtenus pour le TNB-3,4-benzopyrène, ils sont entièrement nouveaux.

Parmi les résultats les plus significatifs, nous soulignerons :

1 - l'effet du solvant sur la forme de la bande de fluorescence

- le spectre de fluorescence de certains complexes (TNB-anthracène et TNB-3,4-benzopyrène) est une bande sans structure dans certains solvants (DPE), structurée dans d'autres.

- Ces observations sont comparables aux résultats de l'absorption. Rappelons en effet que la bande d'absorption CT des complexes TNB-anthracène et TNB-3,4-benzopyrène est, selon le solvant, soit large, soit structurée. Nos expériences montrent qu'à la bande d'absorption CT large correspond une bande de fluorescence CT non structurée tandis qu'à une bande d'absorption CT structurée correspond une bande de fluorescence CT également structurée. La comparaison de la bande de fluorescence CT structurée au spectre de fluorescence du complexe cristallisé permet d'attribuer l'émission aux cristallites de complexe, ce qui confirme l'hypothèse déjà

avancée au cours de l'étude de l'absorption.

2 - L'influence de la longueur d'onde excitatrice sur l'aspect de l'émission :

a) L'excitation dans la bande CT conduit à observer la fluorescence CT et la phosphorescence, cette dernière émission ayant souvent un rendement très faible. L'analyse des spectres de phosphorescence CT montre que le premier niveau triplet des complexes TNB-carbures est pratiquement confondu avec le premier niveau triplet du donneur.

b) L'excitation dans la bande du donneur (transition $^1(DA) \rightarrow {}^1(D^*A)$) permet d'obtenir dans certains cas (anthracène) à la fois la fluorescence et la phosphorescence du donneur, la fluorescence et la phosphorescence CT. Ce résultat nous conduit à penser que, contrairement à ce que suggérait Mc GLYNN |5|, il existe bien trois processus de désactivation de l'état $^1(D^*A)$:

1 - transition vers l'état fondamental (fluorescence du donneur)
2 - relaxation vers l'état singulet d'équilibre $^1(DA)^*_{equ.}$ et fluorescence CT.
3 - conversion intersystème vers l'état triplet $^3(DA)^*$ et phosphorescence CT.

C'est vraisemblablement parce que la fluorescence CT était faible et surtout se superposait à la phosphorescence des complexes qu'il étudiait que Mc GLYNN a exclu le processus (2) des mécanismes probables de désactivation de l'état $^1(D^*A)$.

D'autre part, le rapport du rendement de phosphorescence au rendement de fluorescence du donneur est plus grand que dans les solutions de donneur seul de même concentration, ce qui est en accord avec les conclusions de Mc GLYNN et la théorie du couplage spin-orbite.

3 - L'important déplacement vers le rouge de la bande de fluorescence CT par rapport à la bande d'absorption CT. La comparaison des énergies de ces deux transitions indique un abaissement de l'énergie de l'état émetteur de l'ordre de 7000 cm^{-1}. Ce résultat est tout à fait compatible avec l'hypothèse d'une modification de la structure des complexes dans l'état excité, en particulier d'un raccourcissement de quelques dixièmes d'angström de la distance donneur-accepteur, qui se produirait même dans le solvant vitreux. Cette hypothèse rejoint celle émise par TANAKA |7| pour interpréter ses mesures sur le monocristal de TNB-anthracène.

CHAPITRE II

L'ACCEPTEUR EST L'ANHYDRIDE TETRACHLOROPHTALIQUE

Comme pour les complexes TNB-carbures, le premier niveau excité du donneur a une énergie supérieure à celle du premier niveau CT excité de ces complexes TCPA-carbures. L'émission n'est connue que pour quatre d'entre eux (anthracène, 1,2-benzanthracène, naphtalène et phénanthrène). La fluorescence CT se présente toujours comme une bande large, sans structure, aussi bien pour les complexes en solution qu'à l'état cristallisé. Les complexes du 1,2-benzanthracène, du naphtalène et du phénanthrène en solution émettent une phosphorescence intense et structurée lorsqu'on les excite dans la bande CT ou dans la bande du donneur.
Au contraire, la phosphorescence du TCPA-anthracène, faible et située dans le proche infrarouge, n'a jamais été étudiée.

Nous avons vu que la bande d'absorption CT des complexes du TCPA se déplace vers les courtes longueurs d'onde par rapport à la bande des complexes

du TNB. La bande de fluorescence CT sera donc décalée dans le même sens et ne coïncidera plus avec la phosphorescence.

Nous avons limité cette étude de la luminescence aux solutions de complexes dans le DPE à cause de la faible solubilité du TCPA dans les autres solvants vitreux.

Nous étudions les émissions qui correspondent aux deux types d'excitation déjà envisagés pour les complexes du TNB : dans la bande CT et dans la bande du donneur. Contrairement au TNB, lorsqu'on l'excite par des radiations ultraviolettes, le TCPA émet une phosphorescence qui s'étend de 400 à 600 nm avec un maximum vers 450 nm. Cette émission n'apparaît pas avec les conditions d'excitation précédentes.

II-1 TCPA-ANTHRACENE

INTRODUCTION :

CZEKALLA et coll. [2] observent une bande de fluorescence CT avec un maximum en 19 000 cm^{-1} en excitant la solution dans le mélange vitreux DPE-isopentane à -190°C dans la bande d'absorption CT; la même solution émet aussi une phosphorescence, mais elle est très faible, située dans une région spectrale défavorable et n'a pas été étudiée.

C'est donc surtout à cette phosphorescence que nous nous sommes intéressé .

RESULTATS ET DISCUSSION :

Nous avons limité l'étude de la luminescence aux solutions dans le DPE, seul solvant vitreux dans lequel la bande d'absorption CT est importante à 77°K.

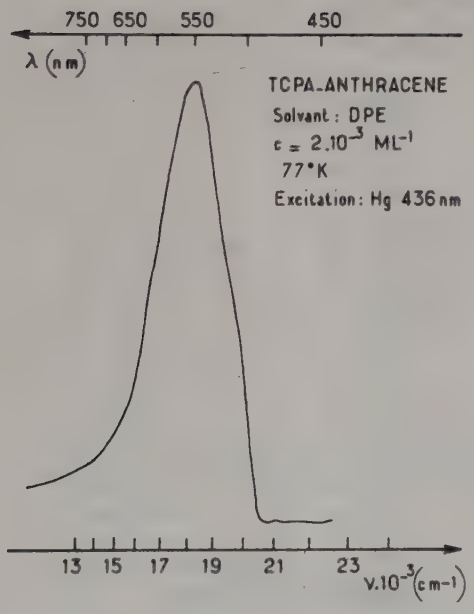


Figure IV-19

Fluorescence CT du TCPA-anthracène

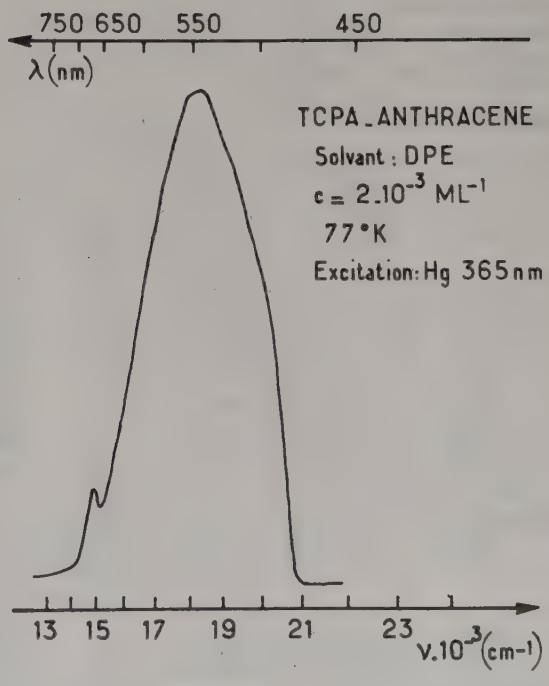


Figure IV-20

Fluorescence du TCPA-anthracène

Par excitation dans la bande d'absorption CT (23 900 cm^{-1}), on obtient uniquement la fluorescence CT : c'est une bande large de maximum 18 250 cm^{-1} (Fig.IV-19). Le déplacement de FRANCK-CONDON (5650 cm^{-1}) est un peu moins grand que dans le cas du TNB-anthracène (6200 cm^{-1}). Lorsqu'on excite dans la bande L_a de l'anthracène, l'émission se compose de cette même bande de fluorescence CT et de la fluorescence de l'anthracène (Fig.IV-20), mais aussi, lorsque la durée des poses est suffisante, d'une faible raie de phosphorescence en 14 835 cm^{-1} (Fig.IV-21). Cette raie est la première du spectre de phosphorescence du complexe : on ne peut pas l'attribuer aux molécules d'anthracène restées "libres" dans la solution (non complexées) car on ne l'obtient pas avec une solution contenant de l'anthracène seul à la même concentration. Bien que l'intensité de cette phosphorescence CT soit faible, nous avons pu enregistrer la totalité du spectre sur film infrarouge (Fig.IV-22), en utilisant pour l'excitation la totalité des radiations de la lampe à mercure (†).

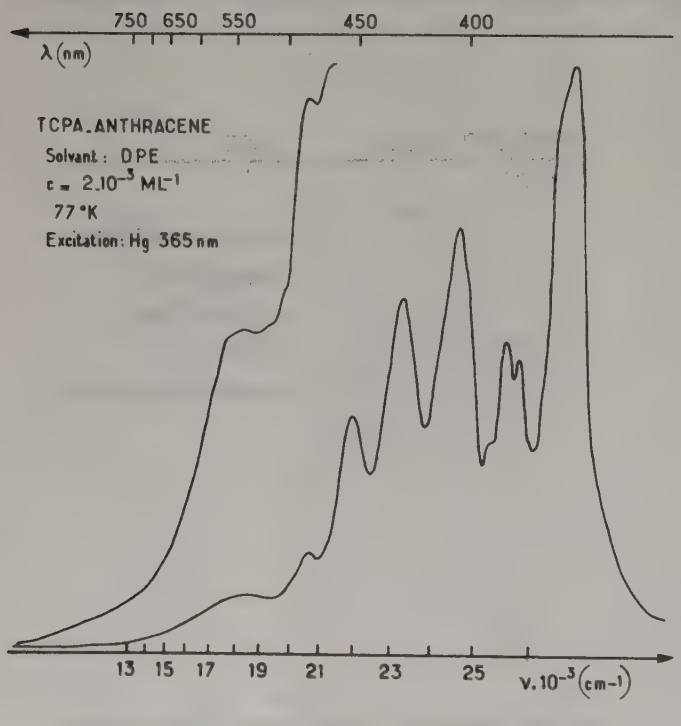


Figure IV-21

Fluorescence CT et phosphorescence du TCPA-anthracène

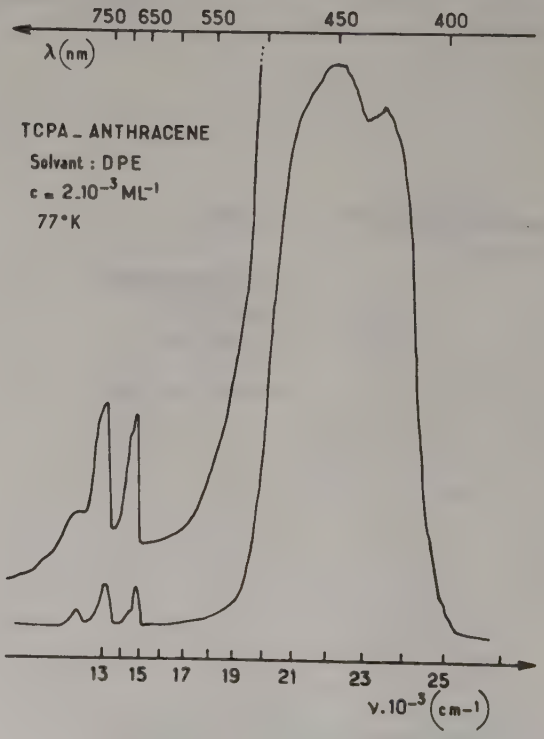


Figure IV-22

Phosphorescence du TCPA-anthracène (film infrarouge)

(†) On remarque la présence dans le spectre d'une bande bleue très intense due à la phosphorescence du TCPA.

Le Tableau XXII indique les fréquences des maximums de la phosphorescence du complexe et, à titre de comparaison, celles des raies les plus intenses de la phosphorescence de l'anthracène obtenues par Mc GLYNN |3| pour la solution dans l'éther-isopentane. La phosphorescence du complexe est légèrement déplacée vers le rouge (environ 110 cm^{-1}) par rapport à la phosphorescence de l'anthracène seul. Ce décalage n'est pas inattendu : en effet, on peut prévoir un état excité triplet du complexe un peu plus polaire que l'état fondamental, ce qui accroît l'énergie de stabilisation du premier état.

Le spectre du complexe peut s'interpréter à l'aide des fréquences 410 (torsion du squelette) et 1414 cm^{-1}. Ces mêmes fréquences se retrouvent, légèrement diminuées, dans le spectre de phosphorescence du TNB-anthracène reproduit par Mc.GLYNN |3|. Pour le TCPA-anthracène, il est difficile de mesurer ces fréquences avec une grande précision car le spectre de phosphorescence est beaucoup moins structuré que celui de l'anthracène.

TABLEAU XXII

Analyse vibrationnelle des spectres de phosphorescence de l'anthracène et du TCPA-anthracène

	$\nu_{cm^{-1}}$	$\Delta\nu$	Attribution
Anthracène |3|	14 944	0	$^3B_{2u} \longrightarrow {}^1A_{1g}$
	14 534	410	410
	13 685	1259	1266
	13 520	1424	1414
	13 360	1584	1573
	13 180	1764	1414 + 410 = 1824
	12 990	1954	1573 + 410 = 1983
	12 330	2614	1266 + 1414 = 2680
	12 160	2784	1266 + 1573 = 2839
	11 740	3204	2 x 1414 + 410 = 3238
TCPA-anthracène	14 835	0	0 - 0
	14 420	415	410
	13 065	1770	1414 + 410 = 1824
	11 630	3205	2 x 1414 + 410 = 3238

II-2 TCPA - PYRENE

On ne trouve dans la littérature aucun résultat concernant la luminescence de ce complexe.

Notre étude a été conduite de façon analogue à celle du TCPA-anthracène.

RESULTATS ET DISCUSSION

Nous avons limité l'étude de l'émission aux solutions dans le DPE. C'est en effet dans ce solvant que nous avons obtenu en absorption la bande CT la plus intense, la solubilité du complexe dans les autres solvants vitreux étant trop faible.

Lorsqu'on excite le complexe dans sa bande d'absorption CT, l'émission totale se compose d'une bande de fluorescence CT large, dont le maximum est en 18300 cm^{-1}, et, vers les grandes longueurs d'onde, d'un spectre structuré plus intense correspondant à la phosphorescence du complexe (fig.IV-23 et IV-24). La différence d'énergie entre les bandes d'absorption (24500 cm^{-1}) et de fluorescence du complexe est 6200 cm^{-1}. Le spectre de phosphorescence CT est semblable au spectre de phosphorescence du pyrène seul en solution dans le DPE à la même concentration (fig.IV-6 page 109) mais il est beaucoup moins structuré : trois pics seulement sont repérables, en 16905, 16520 et 15155 cm^{-1}, un quatrième apparaissant à l'état d'épaulement.

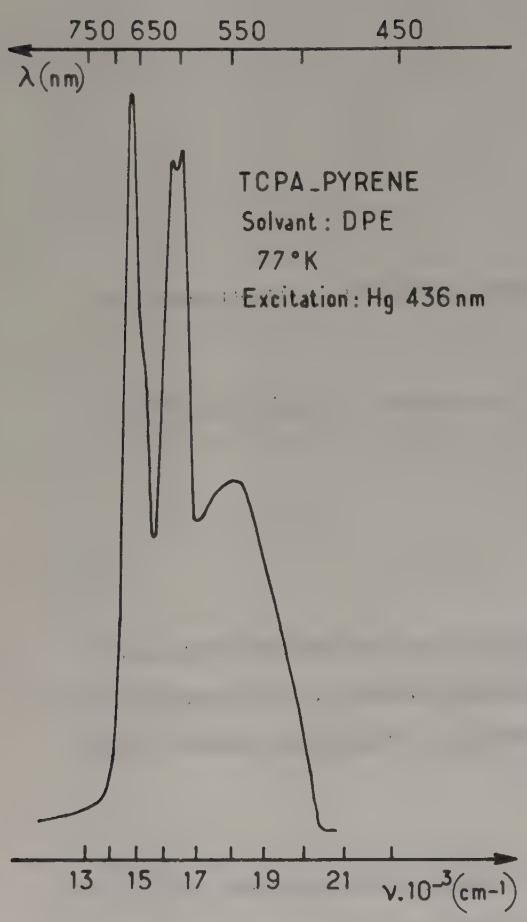


Fig. IV-23

Fluorescence et phosphorescence du TCPA-pyrène

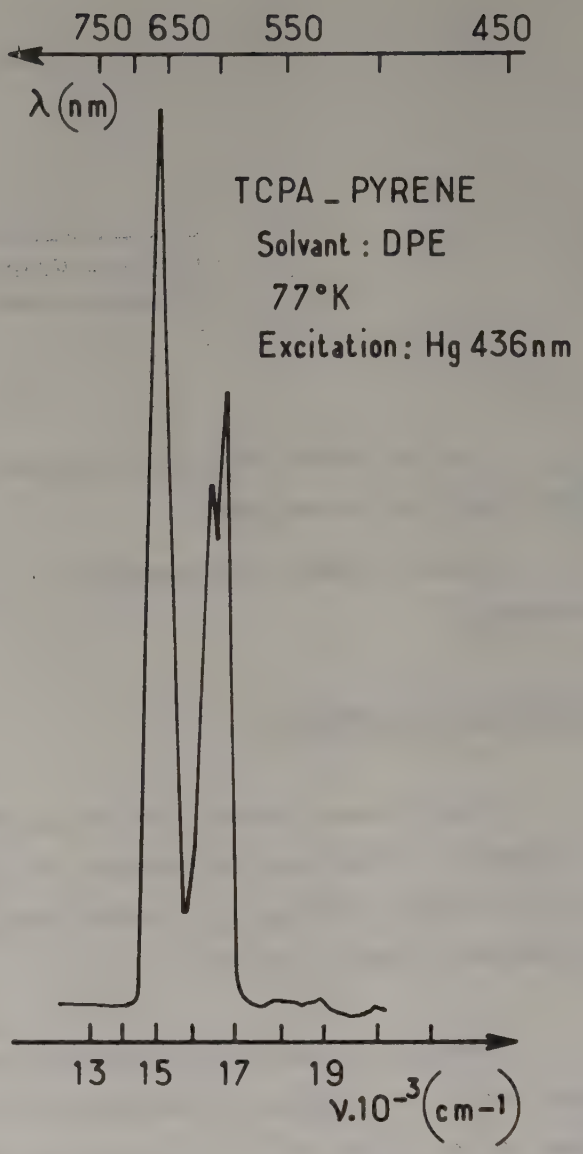


Fig. IV-24

Phosphorescence du TCPA pyrène

Lorsqu'on excite le complexe dans la bande ^1L_b du pyrène, on observe trois émissions distinctes : la fluorescence CT et la phosphorescence CT précédentes, auxquelles s'ajoute la fluorescence du pyrène (fig. IV-25). Avec le pyrène seul, on n'observe aucune phosphorescence avec les mêmes temps de pose : le rendement quantique de la phosphorescence a donc considérablement augmenté dans le complexe. On accroît encore l'intensité du spectre en excitant la solution par toutes les radiations

ultraviolettes de la lampe à mercure (fig.IV-26). Les fréquences des pics observés sont reportées dans le tableau XXIII.

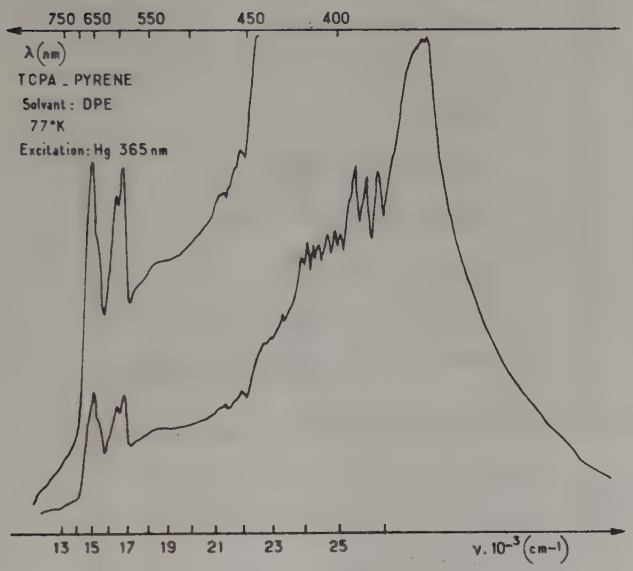


Fig. IV-25

Emission totale du TCPA-pyrène

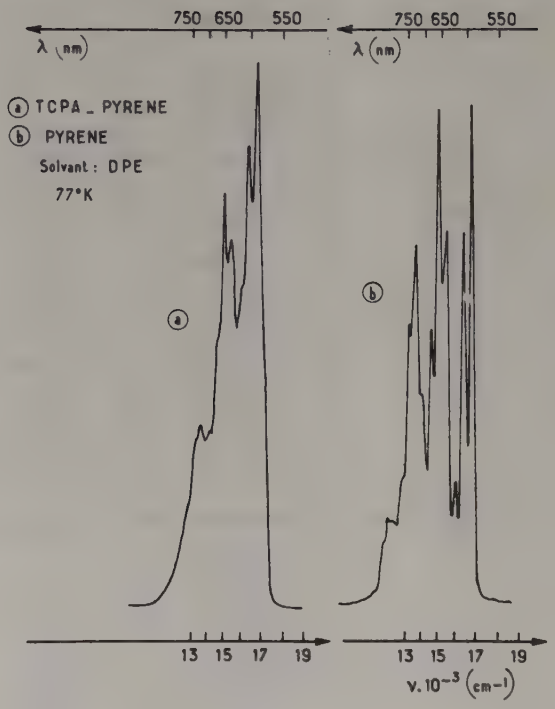


Fig. IV-26

Phosphorescence du TCPA-pyrène en solution (film infrarouge)

On notera le décalage vers le rouge de la raie 0-0 de phosphorescence du complexe, traduisant une certaine stabilisation de l'état triplet, due à l'accroissement de l'énergie électrostatique. De plus, les fréquences 405 et 1405 du pyrène sont abaissées respectivement de 9 % et 2,5 % dans le complexe.

TABLEAU XXIII

Fréquences en cm^{-1} des maximums de phosphorescence du pyrène et du TCPA-pyrène

	ν cm^{-1}	$\Delta \nu$	Attribution
Pyrène	16990	0	0-0
	16595	395	405
	16175	815	405 x 2 = 810
	15755	1235	1235
	15580	1410	1405
	15240	1750	1405+405 = 1810
	14810	2180	1405+ 2x405 = 2215
	14180	2810	1405 x 2 = 2810
	13765	3225	1405 x 2 + 405 = 3215
	13360	3630	1405 x 2 + 405x2 = 3620
TCPA-pyrène	16905	0	0-0
	16520	385	370
	16185	720	370x2 = 740
	15620	1285	1235
	15155	1750	1370+370 = 1740
	14835	2070	1370+370x2 = 2110
	14160	2745	1370x2 = 2740
	13625	3280	1370+1235+370x2 = 3345

La première raie du spectre de phosphorescence du TCPA-pyrène cristallisé apparaît en 15745 cm^{-1} (fig. IV-27), donc nettement déplacée vers le rouge par rapport au spectre de la solution dans le DPE. Nous retrouvons là un phénomène déjà signalé pour d'autres complexes |10,11| .

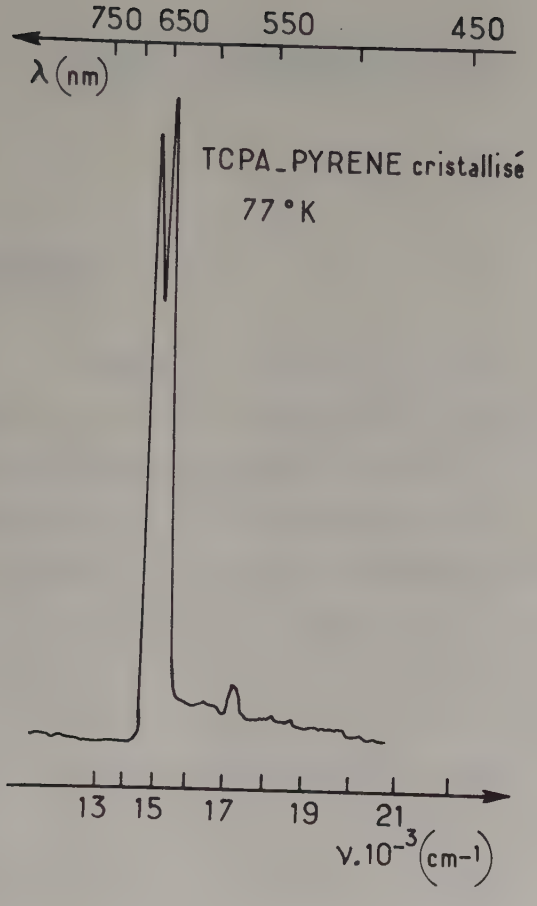


Fig. IV-27

Phosphorescence du TCPA-pyrène cristallisé

II-3 TCPA-1,2-BENZANTHRACENE ET TCPA-3,4-BENZOPYRENE

INTRODUCTION

CZEKALLA et coll. |2| situent en 19600 cm^{-1} le maximum de la fluorescence CT de la solution de TCPA-1,2-benzanthracène dans le mélange vitreux DPE-isopentane à -190°C ; en excitant toujours dans la bande d'absorption CT, ils obtiennent en plus un spectre de phosphorescence CT assez semblable à la phosphorescence du 1,2-benzanthracène seul, mais moins structuré et faiblement décalé vers le bleu |10|. La seule fréquence de vibration mesurable est 1350 cm^{-1}, à comparer à 1400 cm^{-1}, fréquence correspondante du 1,2-benzanthracène.

Quant au TCPA-3,4-benzopyrène, il n'a jamais été étudié.

Nous nous sommes surtout attaché à l'étude des spectres de phosphorescence des complexes en solution dans le DPE.

RESULTATS ET DISCUSSION

Lorsqu'on excite ces complexes dans leur bande d'absorption CT, on observe à la fois leur fluorescence et leur phosphorescence : la première est une bande large et sans structure; à la seconde correspond par contre, vers les grandes longueurs d'onde, un spectre structuré.

On améliore beaucoup le rendement de phosphorescence en excitant les complexes dans la bande d'absorption des donneurs. Afin d'enregistrer la partie du spectre de phosphorescence CT située dans le proche infra-rouge sans trop augmenter la durée des poses, nous avons excité la solution par les radiations ultraviolettes du mercure (fig. IV-28) et vérifié que la phosphorescence des molécules de donneur non

complexées est trop faible pour être décelée avec les mêmes temps de pose.

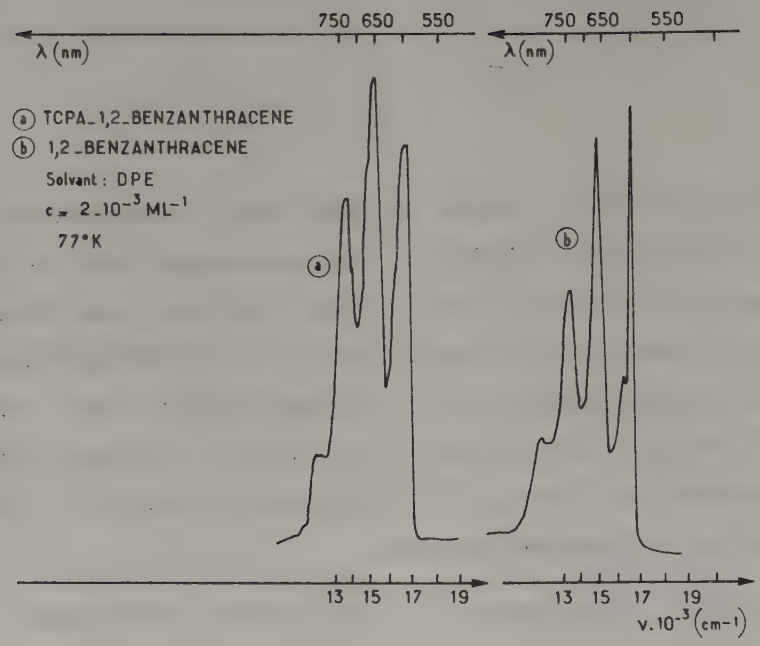


Fig. IV-28

Phosphorescence du 1,2-benzanthracène et du TCPA-1,2-benzanthracène

L'analyse vibrationnelle des spectres de phosphorescence du 1,2-benzanthracène et du TCPA-1,2-benzanthracène est reportée dans le tableau XXIV.

Le tableau montre que la raie 0-0 est à peine déplacée vers le bleu et que la fréquence 1400 cm^{-1} du 1,2-benzanthracène diminue légèrement dans le complexe.

TABLEAU XXIV

Analyse vibrationnelle des spectres de phosphorescence des solutions dans le DPE à 770°C

	$\nu_{(cm^{-1})}$	$\Delta\nu_{(cm^{-1})}$	Attribution
1,2-benzanthracène	16690	0	0-0
	16320	370	400
	15835	855	400 x 2 = 800
	15315	1375	1400
	15000	1690	1400 + 400 = 1800
	13440	3250	1400x2 + 400 = 3200
	11965	4725	1400x3 + 400 = 4600
TCPA-1,2-benzanthracène	16710	0	0-0
	15075	1635	1350 + 400 = 1750
	13570	3140	1350x2 + 400 = 3100
	12210	4500	1350x3 + 400 = 4450

La phosphorescence du TCPA-3,4-benzopyrène est très faible et très peu structurée (fig. IV-29). Il semble que la raie 0-0 de phosphorescence du 3,4-benzopyrène, située en 14670 cm^{-1} dans l'éthanol |12|, n'apparaisse pas dans le complexe, le premier maximum étant en 14330 cm^{-1} .

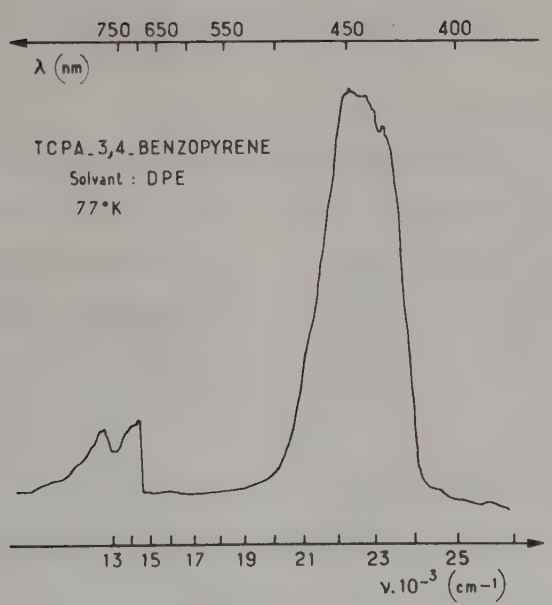


Fig. IV-29

Phosphorescence du TCPA-3,4-benzopyrène.

II-4 TCPA-NAPHTALENE ET TCPA-PHENANTHRENE

INTRODUCTION

Lorsqu'on excite dans leur bande CT ces complexes en solution dans le mélange DPE-isopentane à -190°C, ils émettent à la fois une fluorescence et une phosphorescence. La fluorescence CT est une bande large, avec un maximum en 22500 cm^{-1} pour le naphtalène et 19200 cm^{-1} pour le phénanthrène |2|. Les spectres de phosphorescence, très intenses, ressemblent beaucoup aux spectres de phosphorescence des donneurs seuls; ils sont cependant légèrement décalés et moins structurés |10| . Les fréquences de vibration du donneur sont un peu plus faibles dans le complexe.

La phosphorescence des complexes cristallisés est beaucoup plus déplacée vers le rouge et encore moins structurée; les fréquences de vibration ont encore diminué.

En excitant dans la bande des donneurs les solutions dans le mélange éther éthylique-isopentane, Mc GLYNN |5| n'a pas observé la fluorescence CT , mais seulement la phosphorescence (et la fluorescence des donneurs); il a montré, dans le cas particulier du TCPA-naphtalène, que le rapport du rendement quantique de phosphorescence au rendement quantique de fluorescence est environ mille fois plus grand que pour le naphtalène seul. Par ailleurs, CHOWDHURY et GOODMAN |15| ont observé une fluorescence très faible et prouvé, en étudiant la phosphorescence, que la transition CT est polarisée dans une direction normale aux plans des molécules de donneur et d'accepteur.

Nous avons plus particulièrement étudié la phosphorescence de ces complexes en solution dans le DPE.

RESULTATS ET DISCUSSION

Excitées dans la bande CT, les solutions émettent une phosphorescence très intense (fig.IV-30 et IV-31).

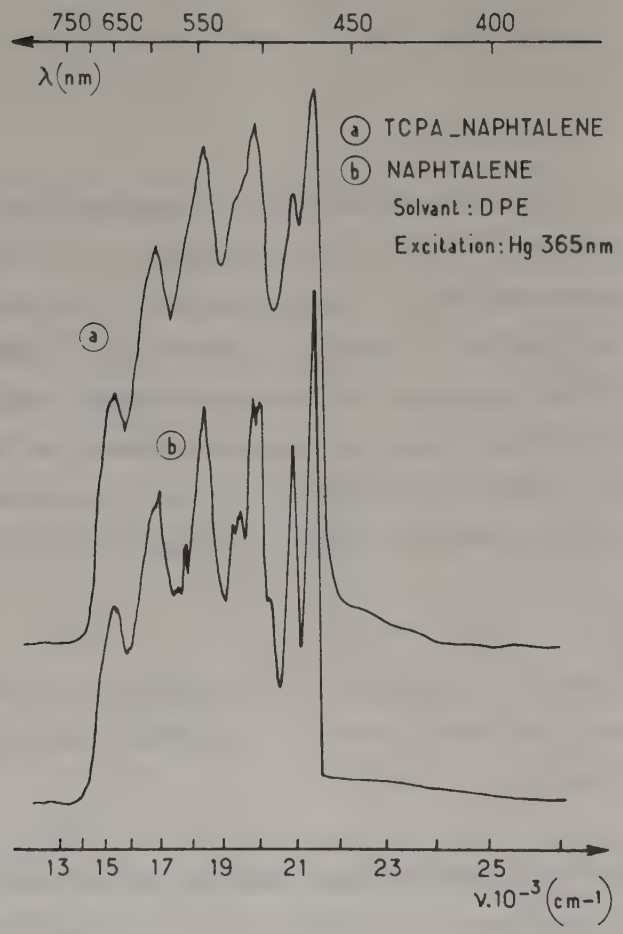


Fig. IV-30

Phosphorescence du naphtalène et du TCPA-naphtalène

L'analyse vibrationnelle des spectres des complexes et des donneurs est reportée dans les tableaux XXV et XXVI.

La première raie du spectre de phosphorescence des complexes n'a pas la même fréquence que la raie 0-0 de phosphorescence du donneur correspondant : elle est déplacée légèrement vers le bleu pour le TCPA-naphtalène, davantage et vers le rouge pour le TCPA-phénanthrène.

TABLEAU XXV

Analyse vibrationnelle des spectres de phosphorescence des solutions dans le DPE à 77°K

	$\nu_{(cm^{-1})}$	$\Delta\nu_{(cm^{-1})}$	Attribution
Naphtalène	21285	0	0-0
	20770	515	512
	20225	1060	512 x 2 = 1024
	19915	1370	1380
	19760	1525	1575
	19385	1900	1380 + 512 = 1892
	19225	2060	1575 + 512 = 2087
	18315	2970	1380 + 1575 = 2955
	17770	3515	1380 + 1575 + 512 = 3467
	17585	3700	1575x2 + 512 = 3662
	16965	4320	1380x2 + 1575 = 4335
	16775	4510	1575x2 + 1380 = 4530
	15390	5895	1380x4 + 512 = 6032
TCPA-naphtalène	21300	0	0-0
	20815	485	490
	19840	1460	1510
	19490	1810	1330 + 490 = 1820
	19280	2020	1510 + 490 = 2000
	18375	2925	1510 + 1330 = 2840
	17895	3405	1510 + 1330 + 490 = 3330
	16965	4335	1510x2 + 1330 = 4350
	15470	5830	1510x3 + 1330 = 5860

On peut expliquer les raies les plus intenses du spectre de phosphorescence du naphtalène par des combinaisons ou des harmoniques des fréquences fondamentales totalement symétriques du groupe D_{2h} auquel appartient la molécule (512, 1380, 1575). Pour interpréter le spectre de phosphorescence du TCPA-naphtalène en solution, on doit utiliser des fréquences de vibration inférieures aux précédentes d'environ 4 % en moyenne (490, 1330, 1510).

TABLEAU XXVI

Analyse vibrationnelle des spectres de phosphorescence des solutions dans le DPE à 77°K

	$\nu_{(cm^{-1})}$	$\Delta\nu_{(cm^{-1})}$	Attribution
Phénanthrène	21695	0	0-0
	21300	395	406
	20915	780	406x2 = 812
	20530	1165	1156
	20350	1345	1346
	20030	1665	1608
	19675	2020	1608 + 406 = 2014
	18620	3075	1608 + 1439 = 3047
	17080	4615	1608x2 + 1439 = 4655
	15320	6375	1608x3 + 1439 = 6263
TCPA-phénanthrène	21460	0	0-0
	21230	230	250
	19760	1700	250 + 1470 = 1720
	19495	1965	1470 + 2x250 = 1970
	18375	3085	1470x2 + 250 = 3190
	18075	3385	1470x2 + 250x2 = 3440
	17095	4365	1470x3 = 4410
	16840	4620	1470x3 + 250 = 4660
	15315	6145	1470x4 + 250 = 6130

Le spectre de phosphorescence du phénanthrène se déduit par combinaisons ou harmoniques des fréquences fondamentales 406, 1156, 1346, 1439 et 1608 qui correspondent aux fréquences Raman, avec prédominance des vibrations 406 et 1609. Dans le spectre du complexe, on retrouve seulement cette dernière fréquence (1470), diminuée d'environ 8 % et il apparaît une fréquence 250 cm^{-1} qui pourrait, selon CZEKALLA |10| , correspondre à une vibration de déformation C-C non totalement symétrique.

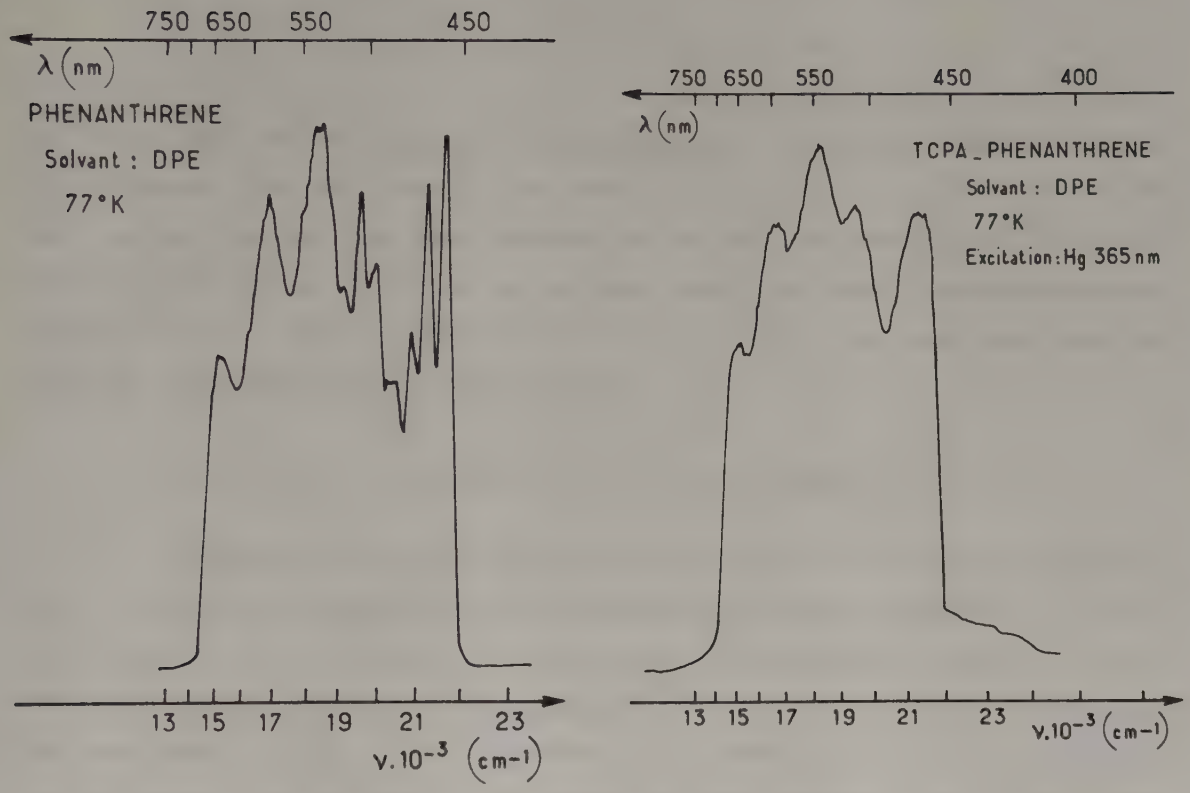


Fig. IV-31

Phosphorescence du phénanthrène et du TCPA-phénanthrène

RESUME DE LA LUMINESCENCE DES COMPLEXES TCPA-CARBURES

Nous avons regroupé dans ce chapitre les résultats de l'étude de l'émission des complexes TCPA-carbures en solution dans le DPE à 77°K. Pour quatre d'entre eux, nos mesures corroborent et complètent les observations déjà faites par d'autres auteurs dans des conditions expérimentales différentes. Pour le TCPA-pyrène et le TCPA-3,4-benzopyrène, les spectres que nous reproduisons sont inédits.

Parmi les principaux résultats, nous rappellerons :

1 - Le déplacement important de la bande de fluorescence CT par rapport à la bande d'absorption CT, indiquant un raccourcissement de la distance intermoléculaire dans le complexe à l'état excité singulet. La différence d'énergie entre ces deux bandes est cependant plus faible que pour les complexes du TNB, ce qui suggère que la diminution de la distance donneur-accepteur est moindre : cet effet est attribuable à un affaiblissement de l'interaction électrostatique dans l'état excité par suite du caractère d'accepteur plus faible du TCPA.

2 - L'énergie de l'état CT fluorescent toujours supérieure à celle de l'état phosphorescent : la fluorescence apparaît en effet dans un domaine spectral de plus courte longueur d'onde par rapport à la phosphorescence, alors que ces deux émissions étaient superposées pour certains des complexes du TNB (pyrène, 1,2-benzanthracène, naphtalène et phénanthrène). Nous avons vu que ce résultat, lié à la diminution de la force de l'accepteur, est en accord avec les prévisions de MULLIKEN.

3 - La proximité du niveau triplet phosphorescent et du niveau triplet le plus bas du donneur. Le spectre de phosphorescence du complexe est très peu déplacé par rapport à celui du carbure seul, le plus souvent vers le rouge (anthracène, pyrène, 3,4-benzopyrène, phénanthrène) mais parfois vers le bleu (1,2-benzanthracène, naphtalène); il est moins structuré et les fréquences de vibration sont plus faibles.

4 - L'influence de la longueur d'onde excitatrice sur la nature des émissions et leur intensité. Comme pour les complexes du TNB, l'excitation dans la bande du donneur produit à la fois la fluorescence CT et la phosphorescence. Un des processus mis en jeu lors de la désactivation de l'état $^{1}(D^{*}A)$ est donc bien le passage par l'état excité singulet d'équilibre, suivi de l'émission de la fluorescence CT. D'autre part, la phosphorescence la plus intense est obtenue en excitant dans la bande du donneur.

Nous avons également vérifié que le rendement de la phosphorescence est beaucoup plus grand avec les donneurs seuls: ceci est en accord avec la théorie, qui prévoit dans ces complexes un fort couplage spin-orbite.

CONCLUSION DE LA QUATRIEME PARTIE

Nous avons étendu aux solutions dans de nouveaux solvants les recherches antérieures sur la luminescence des complexes entre les accepteurs TNB et TCPA et certains carbures donneurs (anthracène, 1,2-benzanthracène, naphtalène et phénanthrène). Nous avons, en outre, étudié les émissions des complexes du pyrène et du 3,4 benzopyrène.

Lorsqu'on porte ces complexes dans l'état excité, ils présentent deux types d'émission : une fluorescence CT et une phosphorescence. La position spectrale de la fluorescence dépend à la fois du donneur et de l'accepteur, tandis que celle de la phosphorescence est pratiquement indépendante de l'accepteur.

Pour expliquer le déplacement considérable vers les grandes longueurs d'onde de la bande de fluorescence CT par rapport à la bande d'absorption CT, nous avons avancé l'hypothèse d'une diminution de la distance entre les molécules de donneur et d'accepteur dans le complexe à l'état excité.

L'influence du solvant sur la forme de la bande de fluorescence CT est particulièrement nette dans le cas des complexes du TNB. L'apparition de plusieurs maximums pour trois d'entre eux dans certains solvants est attribuée à la présence de cristallites de complexe, déjà suggérée par l'aspect des bandes d'absorption CT correspondantes.

La recherche de l'influence de la longueur d'onde excitatrice sur l'émission a conduit à un résultat nouveau : la mise en évidence par excitation dans la bande d'absorption du donneur, d'un processus de désactivation du complexe considéré jusqu'ici comme peu probable : la conversion interne de

l'état"localement excité" (D^*A) vers l'état excité singulet d'équilibre $^1(DA)^*_{équ.}$ suivi de l'émission de la fluorescence CT.

Enfin, l'analogie entre le spectre de phosphorescence d'un complexe et celui du donneur seul montre que le niveau triplet responsable de l'émission est très voisin du niveau triplet "localement excité" du carbure. L'état triplet d'un complexe CT a été discuté par MULLIKEN |13| et MATAGA |14|. Ces auteurs ont montré que les états CT excités singulet et triplet sont très proches pour les complexes Π-Π, le niveau triplet étant un peu au-dessus du niveau excité singulet. Comme le niveau triplet du donneur se trouve au-dessous (ou, dans quelques cas, voisin) du niveau CT excité singulet, il est a fortiori au-dessous du niveau CT triplet. La phosphorescence est donc émise à partir du niveau triplet le plus bas, celui du donneur, très peu perturbé par l'accepteur.

BIBLIOGRAPHIE DE LA QUATRIEME PARTIE

|1| 1a) C.REID - J.Chem.Phys. 20(8) 1212 (1952)
1b) M.M.MOODIE, C.REID - J.Chem.Phys. 22(2) 252 (1954)

|2| J.CZEKALLA, G.BRIEGLEB, W.HERRE - Z.Elektrochem.Ber.Bunsenges. Phys.Chem., Dtsch 63(6) 712 (1959)

|3| S.P. Mc GLYNN, J.D.BOGGUS, E.ELDER - J.Chem.Phys. 32(2) 357 (1960)

|4| J.CZEKALLA, A.SCHMILLEN, K.J.MAGER - Z.Elektrochem.Ber.Bunsenges. Phys.Chem., Dtsch 63(5) 623 (1959)

|5| N.CHRISTODOULEAS, S.P. Mc GLYNN - J.Chem.Phys. 40(1) 166 (1964)

|6| R.M. HOCHSTRASSER, S.K.LOWER, C.REID - J.Chem.Phys. 41(4) 1073 (1964)

|7| J.TANAKA, K.YOSHIHARA - Bull.Chem.Soc.Jap. 38(5) 739 (1965)

|8| N.MATAGA, Y.MURATA - J.Amer.Chem.Soc. 91, 3144 (1969)

H.MASUHARA, N.MATAGA - Chem.Phys.Letters 6, 608 (1970)

H.MASUHARA, M.SHIMADA, N.TSUJINO, N.MATAGA - Bull.Chem.Soc.Jap. 44(12) 3310 (1971).

|9| R.POTASHNIK, C.R.GOLDSCHMIDT, M.OTTOLENGHI - J.Phys.Chem. 73, 3170 (1969)

|10| J.CZEKALLA, G.BRIEGLEB, W.HERRE, J.VAHLENSIECK - Z.Elektrochem.Ber. Bunsenges.Phys.Chem. 63, 715 (1959)

|11| G.GOUMET - Thèse de 3° Cycle - Bordeaux (1969)

|12| B.MUEL, M.HUBERT-HABART - J.Chim.Phys. 377, 55 (1958)

|13| R.S.MULLIKEN - J.Chim.Phys. 61, 20, (1963)

|14| N.MATAGA, T.KUBOTA - Molecular interactions and electronic spectra (1970) page 262

|15| M.CHOWDHURY, L.GOODMAN - J.Amer.Chem.Soc. 86, 2777 (1964)

CONCLUSION GENERALE

Le but de cette étude était d'apporter une contribution à la connaissance des effets de solvant et de température sur les spectres d'absorption et de luminescence des complexes par transfert de charge entre divers carbures aromatiques choisis comme donneurs et le trinitrobenzène et l'anhydride tétrachlorophtalique comme accepteurs.

Les résultats obtenus en absorption mettent en évidence un effet très important de la nature du solvant sur la forme et surtout sur la position des bandes caractéristiques des complexes par transfert de charge. L'élévation de la fréquence ν_{CT} de la bande de transfert de charge, qui dépasse parfois 1000 cm^{-1}, pourrait être reliée aux propriétés diélectriques des solvants et aussi à leur aptitude à donner des interactions localisées avec le complexe.

Nous avons montré,en outre, l'influence considérable de la température, d'une part sur la fréquence ν_{CT} de la bande d'absorption, d'autre part sur le profil de cette bande. Dans certains solvants polaires vitreux, la bande CT, large à la température ambiante, présente plusieurs sous-maximums à basse température. Nous avons pu interpréter cette évolution spectrale par l'apparition de cristallites de complexe dans ces solvants vitreux. Notons que ces cristallites se forment en même temps que les micro-agrégats résultant de l'auto-association des donneurs dans ces mêmes solvants.

Remarquons au passage qu'avec un même accepteur, on observe une croissance régulière de l'énergie de la bande CT avec le potentiel d'ionisation du donneur, conformément à la théorie prévue par MULLIKEN. De même, l'analyse de ces corrélations nous confirme aussi que l'anhydride tétrachlorophtalique est plus faiblement accepteur d'électrons que le trinitrobenzène.

Ces complexes sont caractérisés aussi par deux types d'émission : la fluorescence et la phosphorescence.

Nous avons enregistré, à 77°K, une importante influence du solvant sur la forme de la bande de fluorescence CT. Dans de nombreux milieux vitreux, nous avons pu observer, d'une manière très nette et pour la première fois, plusieurs sous-maximums. Ces caractéristiques, qui rappellent celles déjà présentées précédemment pour les bandes d'absorption, sont attribuées à la présence des cristallites de complexe.

Comme cela a déjà été mentionné, nous retrouvons une phosphorescence CT par excitation dans la bande d'absorption CT pour les complexes étudiés antérieurement, et nous avons pu étendre cette observation aux autres complexes que nous avons examinés pour la première fois.

Toutefois, lorsque nous excitons un complexe dans la bande d'absorption du donneur, nous observons un aspect nouveau du spectre d'émission : à la fluorescence et la phosphorescence du donneur (perturbées à cause de son engagement dans le complexe) s'ajoute la fluorescence CT caractéristique du complexe. Nous interprétons ce phénomène par une conversion interne vers l'état excité du complexe, se produisant en même temps que la conversion intersystème qui précède la phosphorescence du donneur.

La comparaison des résultats obtenus en absorption et en luminescence fait appaître un important déplacement vers le rouge de la bande de fluorescence CT par rapport à la bande d'absorption CT. Nous interprétons ce décalage par un raccourcissement, même dans l'état vitreux, de la distance donneur-accepteur, par suite d'une modification de la structure électronique du complexe dans l'état excité.

A la lumière de ces résultats, nous pensons qu'il serait intéressant, pour aboutir à une meilleure connaissance de l'état excité d'un complexe,de rechercher, par des mesures d'absorption, la position des états singulets supérieurs. En ce qui concerne la luminescence, une exploration du proche infrarouge permettrait de préciser les caractéristiques de la phosphorescence des cristallites de complexe. Enfin, une meilleure monochromaticité de la source excitatrice (l'emploi d'un laser par exemple) améliorerait la précision des mesures consacrées à l'influence des fréquences de l'excitation sur les caractéristiques spectrales des émissions.

Vu et approuvé

Talence Avril 1974

Le Président de l'Université de Bordeaux I